



ХИМИЯ ВЫСОКИХ ЭНЕРГИЙ



www.sciencejournals.ru

Журнал публикует оригинальные и обзорные статьи, краткие сообщения, письма редактору по фотонике молекулярных, супрамолекулярных, полимерных и наноразмерных систем, фотохимии, фотобиологии, радиационной химии, плазмохимии, ядерной химии, химии новых атомов, процессам и материалам для оптических информационных систем.



СОДЕРЖАНИЕ

Том 57, номер 5, 2023 г.

ФОТОХИМИЯ

Одно- и двухимпульсная лазерная кинетическая спектроскопия
спиропирана индолинового ряда

*Л. С. Атабекян, А. К. Чибисов, Т. А. Святославская,
Н. Л. Святославский, В. П. Маркелов* 349

Влияние протонирования на спектрально-люминесцентные и фотохимические
свойства бис-стирилбензохинолиновой диады с нафтиленовым каркасом
и соответствующего дибензохинолилциклобутана

*М. Ф. Будыка, В. М. Ли, Н. И. Поташова, Т. Н. Гавришова,
В. И. Козловский, И. В. Сулименков* 355

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Радиационно-химические превращения этиленгликоля и его дейтерированного
производного в деаэрированных водных растворах

*О. В. Урбанович, А. И. Давыденко, Р. Л. Свердлов, А. В. Бекиш,
С. Б. Ластовский, Е. В. Точилин* 363

Исследование механических свойств и структуры облученных базальтовых
композитов с использованием ИК-спектроскопии

В. Д. Онискив, В. Ю. Столбов, Ю. Л. Макаревич 369

Исследования влияния гамма-излучения на молекулярную структуру
и гидрофобные свойства теломерных покрытий стеклоткани

Г. А. Кичигина, П. П. Куц, Д. П. Кирюхин, Е. Н. Кабачков, Ю. М. Шульга 378

Атомарный водород в гамма-облученном диоксиде кремния

С. И. Кузина, С. Р. Аллаяров 384

ПЛАЗМОХИМИЯ

Исследование процесса плазмохимического осаждения тонких пленок
системы $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$

*Л. А. Мочалов, М. А. Кудряшов, И. О. Прохоров, М. А. Вишивцев,
Ю. П. Кудряшова, А. В. Князев* 390

Разработка кинетической модели прямого окисления бензола в фенол
кислородом в барьерном разряде

А. Н. Очередыко, А. В. Лешик, С. В. Кудряшов, А. Ю. Рябов 396

Толщина модифицированного слоя полимеров, образующегося под воздействием
низкотемпературной плазмы

А. Б. Гильман, М. С. Пискарев, А. А. Кузнецов 400

НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

Квантово-химическое исследование синтезированных ультрадисперсных
стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$

С. Д. Плехович, А. Д. Плехович, А. М. Кутын, А. В. Будруев 404

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ ФОТОХИМИЯ

Фотохимические свойства полифторалкилированного хлорина
в составе перфторуглеродной наноэмульсии

*М. Т. Нгуен, И. Д. Бурцев, А. Е. Егоров, А. А. Маркова,
Е. А. Зевакин, В. А. Кузьмин*

412

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

Радиолитическое инактивирование мутагенности Понсо 4R
в водном растворе

*А. В. Пономарев, Е. М. Холодкова, И. В. Зотова,
А. Р. Шумега, Е. И. Степченкова*

415

Влияние ионизирующего излучения на электропроводность содержащего
одностенные углеродные нанотрубки сополимера тетрафторэтилена с этиленом

В. П. Селькин, С. В. Копылов

419

УДК 541.14+543.42

ОДНО- И ДВУХИМПУЛЬСНАЯ ЛАЗЕРНАЯ КИНЕТИЧЕСКАЯ СПЕКТРОСКОПИЯ СПИРОПИРАНА ИНДОЛИНОВОГО РЯДА

© 2023 г. Л. С. Атабекян^а, *, А. К. Чибисов^а, Т. А. Святославская^а,
Н. Л. Святославский^а, В. П. Маркелов^а

^а Центр фотохимии РАН, ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН,
ул. Новаторов 7а, кор. 1, Москва, 119421 Россия

*E-mail: levat51@mail.ru

Поступила в редакцию 24.04.2023 г.

После доработки 19.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Методом лазерной кинетической спектроскопии (лазерного фотолиза) с одно- и двухимпульсным возбуждением исследованы фотопревращения 6-нитро-8-метокси-замещенного спиропирана индолинового ряда в ацетонитриле. Установлена роль триплетного состояния в кинетике фотоокрашивания спиропирана. Показано, что фотохромные превращения спиропирана происходят с участием нестабильных *транс*-изомеров (конформеров) открытой мероцианиновой формы спиропирана. Приводятся данные по кинетике превращения *транс*-изомеров.

Ключевые слова: спиропиран, лазерный фотолиз, триплетное состояние, *цис-транс* изомеризация, двухимпульсное фотовозбуждение

DOI: 10.31857/S0023119323050017, **EDN:** LXROTJ

ВВЕДЕНИЕ

Известно, что спиропираны принадлежат к числу фотохромных соединений, обратимо изменяющих окраску при УФ-облучении [1–4]. Исследование фотопревращений спиропиранов представляет интерес в связи с перспективой их практического использования в качестве фотохромных материалов [5–9]. Ранее было показано, что под действием УФ-света происходит образование из исходной бесцветной (закрытой) формы (А) спиропирана окрашенной (открытой) мероцианиновой формы (В), поглощающей в полосе с максимумом 550–620 нм в зависимости от природы растворителя [9–12]. По данным лазерной кинетической спектроскопии фотореакция нитро-замещенных спиропиранов протекает с участием триплетного состояния и за несколько микросекунд приводит к образованию мероцианиновой формы [10, 13, 14]. Мероцианиновая форма спиропирана является *транс*-изомером, и согласно расчетам максимально возможное число *транс*-изомеров спиропирана равно четырем [15–18]. Реакция фотоокрашивания может протекать через ряд взаимнопревращающихся *транс*-изомеров [19–25]. В связи с этим представляется важным исследова-

ние превращения *транс*-изомеров спиропирана при лазерном возбуждении. Для этой цели нами применен метод двухимпульсного лазерного возбуждения [26–28], при котором под действием первого УФ-импульса происходит образование открытой мероцианиновой формы спиропирана, тогда как второй лазерный импульс, задержанный относительно первого, возбуждает мероцианиновую форму в видимой области спектра.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Измерения спектров поглощения и кинетики превращения промежуточных продуктов фотореакции проводили на установке импульсного лазерного фотолиза, в режимах одно- и двухимпульсного возбуждения. В качестве источников лазерного излучения применяли неодимовые лазеры на иттрий-алюминиевом гранате (Nd-YAG) марки Solar. В качестве первого источника фотовозбуждения использовали лазер Solar LQ529A ($\lambda = 355$ нм, энергия в импульсе 70 мДж), в качестве второго – лазер LQ129 ($\lambda = 532$ нм, энергия в импульсе 150 мДж). Длительность импульса составляла 10 нс. Система синхронизации позволяла осуществлять запуск двух импульсов с регули-

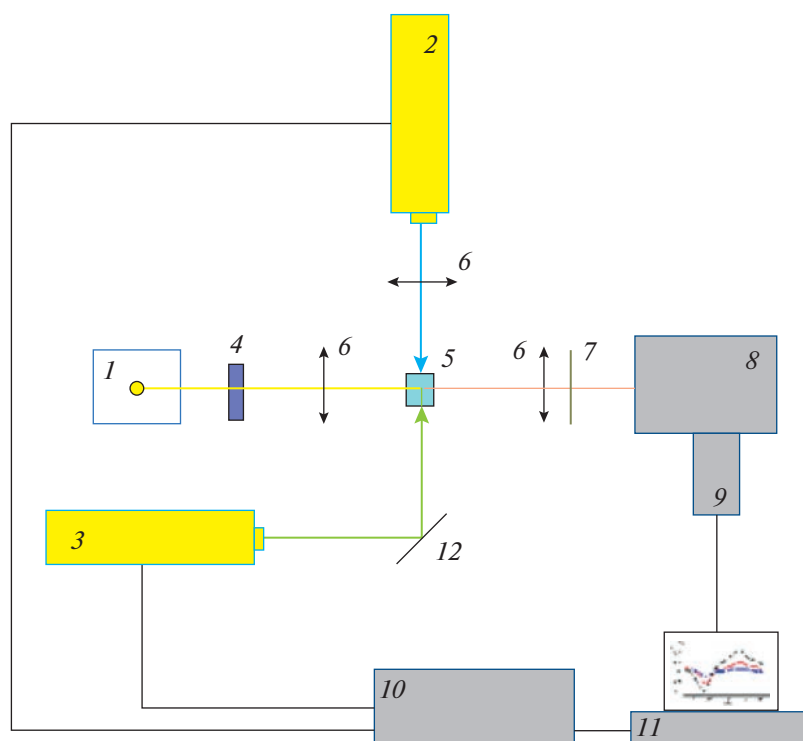


Рис. 1. Схема лазерной кинетической установки. 1 — источник зондирующего света (ксеноновая лампа — 150 Вт); 2 — лазерный излучатель LQ529B (355 нм); 3 — лазерный излучатель LQ129 (532 нм); 4 — электрический затвор (шторка); 5 — кювета с исследуемым раствором; 6 — оптические линзы; 7 — светофильтр; 8 — монохроматор МДР6; 9 — фотумножитель ФЭУ-84; 10 — блок автоматического управления; 11 — аппаратура регистрации сигнала (компьютер со встроенной платой-осциллографом Bordo-211); 12 — поворотное зеркало.

руемой задержкой в интервале 500 нс—500 мкс. Система спектральной регистрации промежуточных продуктов фотореакции включала зондирующий источник света — ксеноновая лампа Osram-150 с блоком питания (Applied Photophysics), двойной монохроматор МДР-6, приемник излучения ФЭУ-84, цифровой осциллограф (плата Bordo-211) и персональный компьютер (рис. 1).

Растворенный кислород удаляли путем барботирования раствора аргоном в течение 25 мин. Все измерения проводили при комнатной температуре. В качестве растворителя использовали ацетонитрил (MeCN, “ос.ч.”, сорт 0, “Криохром”). Все измерения проводили при комнатной температуре в кварцевой кювете $1 \times 1 \times 4$ см. В работе использовали спиропиран индолинового ряда (1',3',3'-триметил-6-нитро-8-метоксиспиро [2H-1-бензопиран-2,2'-(2H) индол]) (СП). Концентрация СП в растворе составляла 1×10^{-4} моль/л.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

При лазерном (одноимпульсным) УФ-возбуждении СП наблюдали изменения в спектре поглощения, которые связаны с образованием открытой, мероцианиновой, формы СП. На рис. 2 приведены спектры, характеризующие изменения фотоиндуцированного поглощения обескислороженного раствора СП, измеренные через 20 и 260 мкс после окончания лазерного импульса.

На рис. 3 приведены кинетические кривые изменения фотоиндуцированного поглощения СП. Увеличение поглощения при $\lambda = 630$ нм (рис. 3а) симбатно уменьшению поглощения при $\lambda = 470$ нм, которое следует отнести к триплет-триплетному (Т-Т) поглощению промежуточного *цис*-цисоидного изомера СП ($^3X^*$) [17]. В пользу этого свидетельствуют кинетические кривые изменения поглощения, измеренные при $\lambda = 470$ нм в отсутствие и в присутствии кислорода воздуха (вставка, рис. 3б). Таким образом, кинетическая кривая 1, приведенная на рис. 3а, характеризует образование

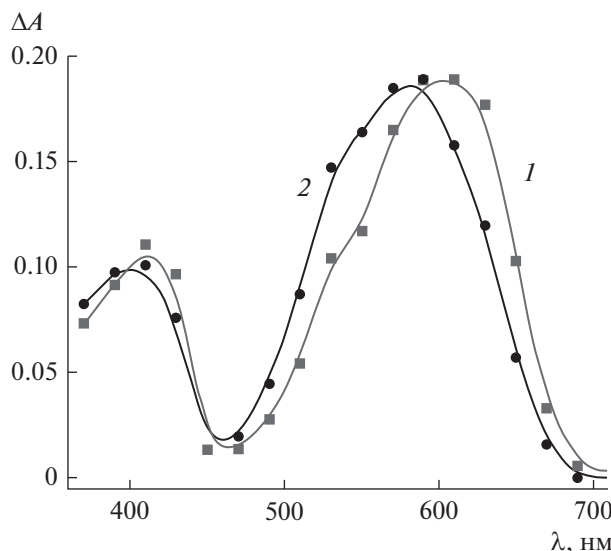
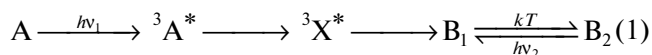


Рис. 2. Разностный спектр поглощения обескислороженного раствора СП, измеренный через 20 (1) и 260 (2) мкс после окончания лазерного импульса. Концентрация СП— 1×10^{-4} моль/л.

окрашенной мероцианиновой формы спиропирана, протекающей через триплетное состояние *цис-цисоидного* изомера ($^3X^*$). На вставке рис. 3б приведен спектр Т-Т поглощения *цис-цисоидного* изомера.

Кинетические кривые приведенные на рис. 4 свидетельствуют о симбатном изменении фотоиндуцированного поглощения при $\lambda = 630$ и 550 нм. Уменьшение поглощения при $\lambda = 630$ нм сопровождается увеличением поглощения при $\lambda = 550$ нм, что можно интерпретировать как переход *транс*-изомера B_1 в *транс*-изомер B_2 [17, 24]. Процесс перехода описывается экспоненциальной зависимостью с константой скорости $k = 1.5 \times 10^4$ с $^{-1}$ и не зависит от концентрации кислорода воздуха в растворе.

Таким образом реакцию фотоокрашивания с образованием *транс*-изомеров СП можно представить в виде схемы:



Константа скорости перехода ${}^3A^* \rightarrow {}^3X^*$ равна 10^8 – 10^{10} с $^{-1}$ [10], в зависимости от структуры спиропирана и ее значение практически не зависит от концентрации кислорода воздуха в растворе.

При двухимпульсном лазерном возбуждении раствора наблюдаются изменения поглощения, приведенные на рис. 5.

Первый импульс ($\lambda_1 = 355$ нм) возбуждает исходную, закрытую форму (а). Вторым импульсом ($\lambda_2 = 530$ нм) возбуждает открытую, *транс*-форму (б).

Изменение поглощения раствора СП, наблюдаемые при возбуждении *транс*-изомера ($h\nu_2$), можно интерпретировать как фотопревращение *транс*-изомера B_2 в *транс*-изомер B_1 с последующей обратной темновой реакцией, приводящей к образованию B_2 . В пользу этого свидетельствует, во-первых, тот факт, что кинетика этого превращения также описывается экспоненциальной зависимостью с той же величиной константы скорости $k = 1.5 \times 10^4$ с $^{-1}$, а, во-вторых, сходство разностных спектров изменения оптической плотности (рис. 6), измеренных по кинетическим кривым, аналогичным приведенным на рис. 5. Представленные на рис. 6 спектры поглощения являются разностью оптических плотностей, измеренных к моментам времени 20 и 270 мкс (рис. 6а), 500 и 750 мкс (рис. 6б) после окончания первого лазерного импульса. Таким образом, разностные спектры фотоиндуцированного поглощения, представленные на рис. 2, могут быть отнесены к *транс*-изомерам B_1 (1) и B_2 (2) мероцианиновой формы СП.

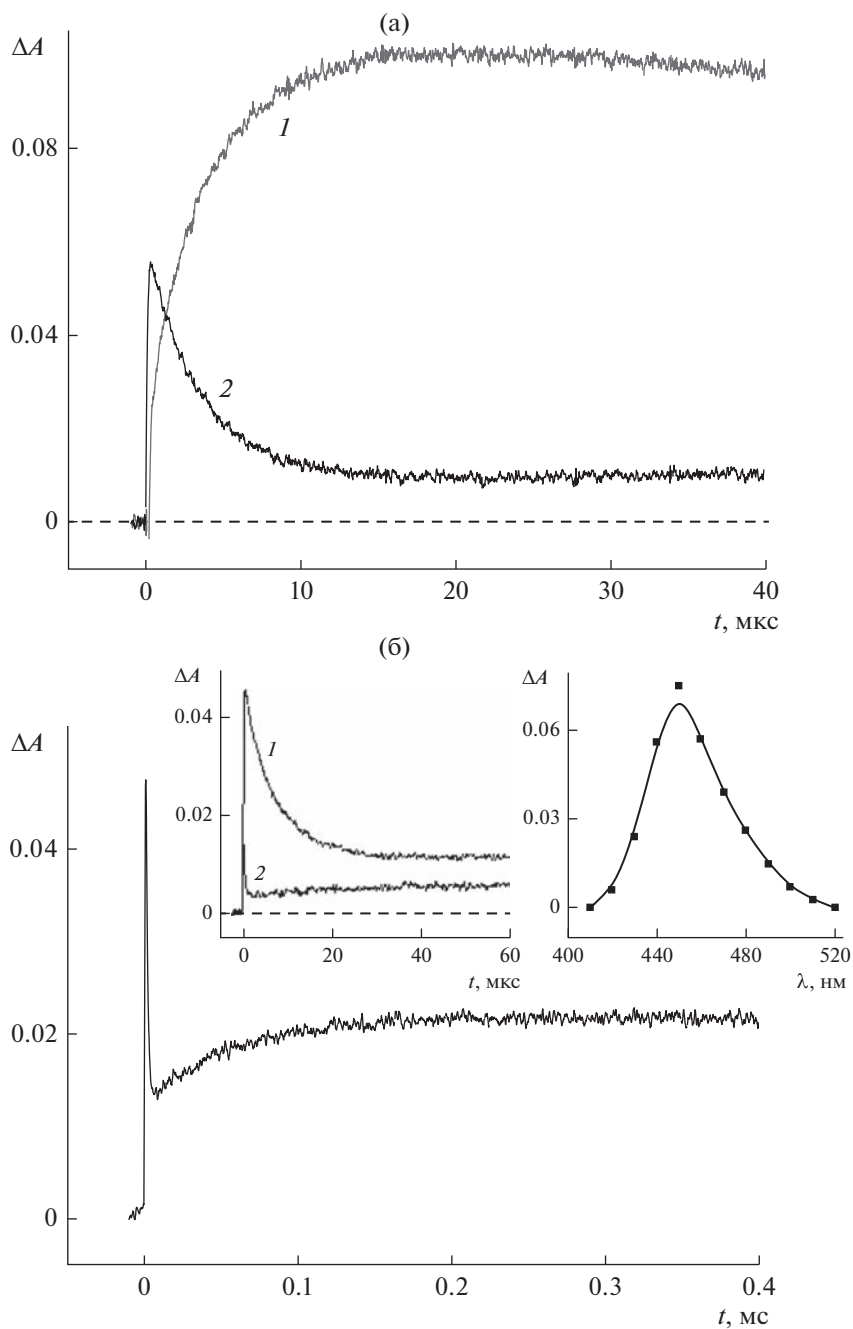


Рис. 3. Кинетические кривые фотоиндуцированного изменения поглощения обескислороженного раствора СП при: (а) $\lambda = 630$ (1) и 470 нм (2); (б) $\lambda = 470$ нм. На вставках – кинетические кривые фотоиндуцированного изменения поглощения обескислороженного (1) и воздушнонасыщенного (2) раствора и спектр триплет-триплетного поглощения СП.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Использование метода двухимпульсного возбуждения позволило наблюдать за превращениями *транс*-изомеров открытой формы СП.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках выполнения работ по Государственному за-

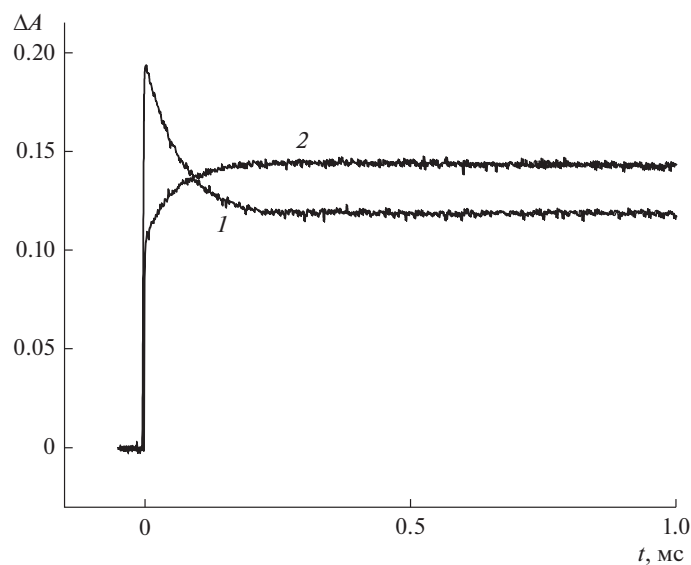


Рис. 4. Кинетические кривые изменения фотоиндуцированного поглощения обескислороженного раствора СП (а) при $\lambda = 550$ (1) и 630 нм (2).

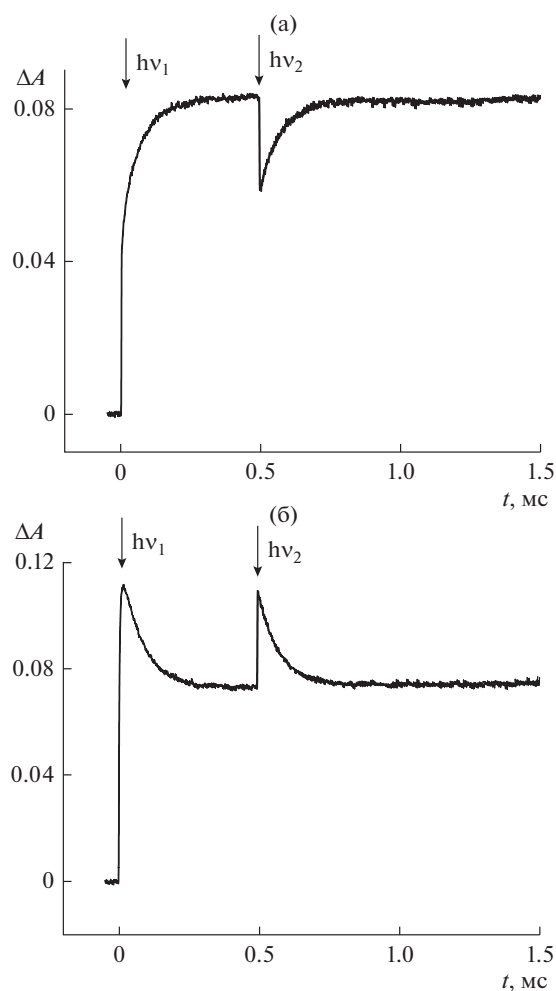


Рис. 5. Кинетические кривые фотоиндуцированного изменения поглощения обескислороженного раствора СП при двухимпульсном возбуждении. $\lambda = 530$ нм (а) и 630 нм (б).

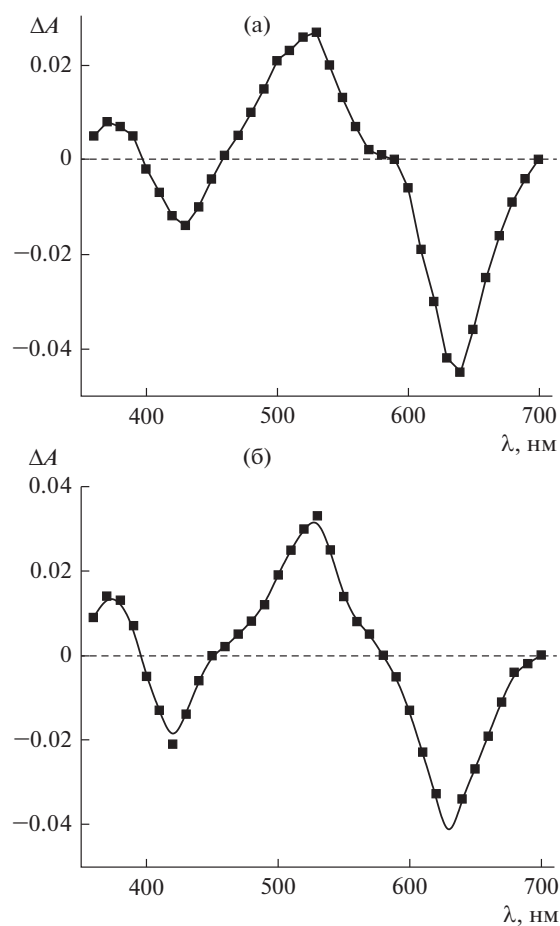


Рис. 6. Разность спектров изменения поглощения, измеренных к моментам времени 20 и 270 мкс (а) и 500 и 750 мкс (б) после окончания первого лазерного импульса.

данию ФНИЦ “Кристаллография и фотоника” РАН в части спектрально-кинетических исследований и Российского научного фонда (проект № 22-13-00064) в части спектральных исследований.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Photochromism. Ed. Brown G.H. N.Y.: Wiley-Intersciences, 1971. 853 p.
2. Барачевский В.А., Лашков Г.И., Цехомский В.А. // Фотохромизм и его применение. М.: Химия, 1977. 278 с.
3. Organic Photochromic and Thermochromic Compounds. Vol. 1: Main Photochromic Families. Eds. Crano J.C. and Guglielmetti R.J. N.Y.: Plenum, 1999. 378 p.
4. Photochromism: Molecules and Systems. Ed. Durr H., Bouas-Laurent H. N.Y. and L.: Elsevier, 2003. 1218 p.
5. Bercovic G., Krongauz V., Weiss V. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 5. P. 1741.
6. Kawata S., Kawata Y. // Chem. Rev. 2000. V. 100. № 5. P. 1777.
7. Zhu M.-Q., Zhu L., Han J.J., Wu W., Hurst J.K., Li A.D.Q. // J. Am. Chem. Soc. 2006. V. 128. P. 4303.
8. Xie X., Mistlberger G., Bakker E. // J. Am. Chem. Soc. 2012. V. 134. P. 16929.
9. Poscik A., Wandelt B. // Synthetic Metals. 2009. V. 159. P. 723.
10. Дюмаев А.С., Холманский К.М. // Успехи химии. 1987. Т. 56. № 2. С. 241.
11. Gorner H. // Chemical Physics 1997. V. 222. P. 315.
12. Chibisov A.K., Gorner H. // Chemical Physics. 1998. V. 237. P. 425.
13. Gorner H., Atabekyan L.S., Chibisov A.K. // Chem. Phys. Lett. 1996. V. 260. P. 59.
14. Kalisky Y., Orlowski T.E., Williams D.J. // J. Phys. Chem. 1983. V. 87. № 26. P. 5333.
15. Abe Y., Nakao R., Horii T., Okada S., Irie M. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1996. V. 95. P. 209.
16. Ernsting N.P., Arthen-Engeland T. // J. Phys. Chem. 1991. V. 95. P. 5502.
17. Futami Y., Chin M.L.S., Kudoh S., Takayanagi M., Nakat M. // Chem. Phys. Lett. 2003. V. 370. P. 460.
18. Kubinyi M., Varga O., Baranyai P., Kallay M., Mizsei R., Tarkanyi G., Vidoczy T. // J. Molec. Struct. 2011. V. 1000. P. 77.
19. Лашков Г.И., Севостьянова М.В., Шабля А.В., Шахвердов Т.А. // Молекулярная фотоника / Под ред. Красновского А.А. и др. Л.: Наука, 1970. С. 299.
20. Атабекян Л.С., Чибисов А.К. // Журн. прикл. спектроскопии. 1987. Т. 46. № 4. С. 651.
21. Takahashi H., Murakawa H., Sakaino Y., Ohzeki T., Abe J., Yamada O. // J. Photochem. Photobiol. A: Chem. 1988. V. 45. P. 233.
22. Атабекян Л.С., Чибисов А.К., Гузельметти Р., Самат А. // Химия высоких энергий. 1996. Т. 30. № 2. С. 133.
23. Атабекян Л.С. // Химия высоких энергий. 2002. Т. 36. № 6. С. 437.
24. Wohl C.J., Kuciauskas D. // J. Phys. Chem. B. 2005. V. 109. P. 22186.
25. Minkin V. // Chemical Reviews. 2004. V. 104. № 5. P. 2751.
26. Scaiano J.C., Tanner M., Weir D. // J. Amer. Chem. Soc. 1985. V. 107. P. 4396.
27. Advances in photochemistry. V. 29. Wiley-Interscience. 2007. P. 111.
28. Yamaji M. // Photochem. Photobiol. Sci. 2008. V. 7. P. 711.

ВЛИЯНИЕ ПРОТОНИРОВАНИЯ НА СПЕКТРАЛЬНО-ЛЮМИНЕСЦЕНТНЫЕ И ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА БИС-СТИРИБЕНЗОХИНОЛИНОВОЙ ДИАДЫ С НАФТИЛЕНОВЫМ КАРКАСОМ И СООТВЕТСТВУЮЩЕГО ДИБЕНЗОХИНОЛИЛЦИКЛОБУТАНА

© 2023 г. М. Ф. Будыка^{а, *}, В. М. Ли^а, Н. И. Поташова^а, Т. Н. Гавришова^а, В. И. Козловский^б, И. В. Сулименков^б

^а Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии Российской академии наук, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

^б Филиал Федерального исследовательского центра химической физики им. Н.Н. Семенова Российской академии наук в Черноголовке, Черноголовка, Россия

*E-mail: budyka@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 28.04.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Исследованы фотофизические и фотохимические свойства протонированных форм ковалентно-связанной бифотохромной диады D44N, содержащей два стирилбензо[f]хинолиновых (SBQ) фотохрома, и соответствующего циклобутана CB44N, содержащего два бензо[f]хинолиновых (BQ) заместителя. CB44N образуется из D44N в результате обратимой реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП). Диада и циклобутан содержат в качестве мостиковой группы фрагмент 3-окси-2-нафтойной кислоты (NA). Показано, что протонирование атомов азота в SBQ и BQ группах приводит к батохромным сдвигам спектров поглощения и батофлорным сдвигам спектров флуоресценции диады и циклобутана. В протонированной диаде квантовый выход реакции ФЦП уменьшается, предположительно, вследствие кулоновского отталкивания, которое препятствует сближению катионов протонированных SBQ фотохромов. В протонированном циклобутане квантовый выход обратной реакции раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП), наоборот, увеличивается, вследствие отсутствия конкурентного процесса переноса энергии от BQ к NA, который ранее наблюдался в нейтральном циклобутане.

Ключевые слова: диарилэтилен, стирилбензохинолин, протонированная форма, бифотохромная диада, флуоресценция, перенос энергии, фотоизомеризация, [2+2]-фотоциклоприсоединение, циклобутан

DOI: 10.31857/S0023119323050029, EDN: MSSPWW

Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения (ФЦП) широко используется как в фундаментальных фотохимических исследованиях, так и в прикладных работах по синтетической органической химии, биохимии и химии полимеров [1–6]. Когда субстратом реакции ФЦП является диарилэтилен, в качестве продукта образуются соответствующие тетраарилциклобутаны.

Реакция ФЦП, наряду с конкурентной реакцией *транс-цис* фотоизомеризации (ФИ) фотохромов, протекает в стирилбензохинолиновых диадах, в которых два 3-стирилбензо[f]хинолиновых (SBQ) фотохрома связаны ковалентными мостиками разной структуры [7–11]. В ряду SBQ-диад в реакции ФЦП (или кросс-ФЦП, если диада содержит разные SBQ-фотохромы) образуются тетразамещенные циклобутаны, в которых у одной

из сторон циклобутанового кольца имеются два одинаковых вицинальных бензо[f]хинолиновых (BQ) заместителя. На схеме 1 реакция ФЦП показана на примере диады D44N, в результате реакции образуется циклобутан CB44N.

Обратная реакция раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП) в рассматриваемых производных циклобутана происходит при облучении светом в области длинноволновой полосы поглощения (ДВПП). Исследование фотохимических свойств SBQ-диад, в которых ковалентный мостик включает фрагмент 3-окси-2-нафтойной кислоты (NA), выявило интересную особенность, связанную с наличием этого фрагмента. Было показано, что поглощение света циклобутанами в области ДВПП обусловлено BQ заместителями, и реакция ретро-ФЦП начинается в результате переноса (перераспределения) энергии (ПЭ) от локаль-

но возбужденного ВQ заместителя на циклобутановое ядро. ПЭ приводит к последующему раскрытию циклобутана [12]. Оказалось, что с процессом ПЭ от ВQ* на циклобутановое ядро конкурирует индуктивно-резонансный (Фёрстеровский, FRET) перенос энергии от ВQ* к НА фрагменту, поскольку терм возбужденного ВQ* находится выше терма НА*. Благодаря флуоресцентным свойствам ВQ удалось измерить эффек-

тивности (квантовые выходы) обоих процессов ПЭ в циклобутане СВ44N: ПЭ на НА группу происходит с квантовым выходом $\Phi_{\text{ET}} = 0.36$, а ПЭ на циклобутановое ядро – с квантовым выходом $\Phi_{\text{R}} = 0.52$; суммарный квантовый выход тушения флуоресценции ВQ в СВ44N по обоим каналам ПЭ $\Phi_{\text{Q}} = 0.88$ [12].

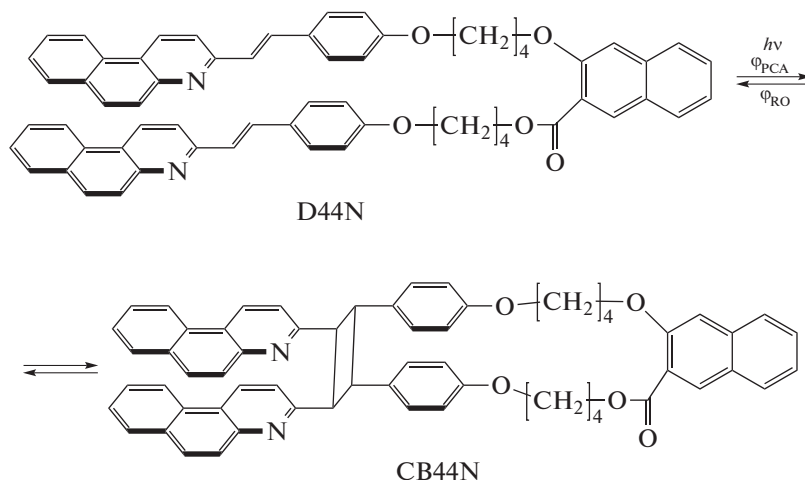


Схема 1. Реакция [2+2]-фотоциклоприсоединения в диате D44N с образованием циклобутана СВ44N.

Наличие конкурентного ПЭ ВQ → НА приводит к сравнительно невысокому квантовому выходу реакции раскрытия циклобутана $\Phi_{\text{RO}} = 0.11$ [9]. Фактически, НА группа является “скрытым тушителем”, который не влияет на фотохимические свойства исходной диады D44N, но “включается” после образования циклобутана СВ44N [8].

Мы предположили, что отключение конкурентного процесса ПЭ ВQ → НА может повысить эффективность реакции раскрытия циклобутанового кольца. Чтобы отключить ПЭ необходимо терм возбужденного донора энергии (ВQ*) понизить ниже терма возбужденного акцептора энергии (НА*).

Известно, что при протонировании ароматических гетероциклов происходит сдвиг спектров поглощения и люминесценции в длинноволновую область, что связано с понижением терма

возбужденного состояния гетероцикла [13]. Если при протонировании ВQ терм катиона ВQH⁺* опустится ниже терма НА*, это затруднит процесс ПЭ ВQH⁺* → НА, что приведет к ослаблению конкурентного канала диссипации энергии возбуждения и повысит эффективность реакции ретро-ФЦП.

Для проверки этого предположения в настоящей работе исследованы спектрально-люминесцентные и фотохимические свойства протонированных форм диады D44N и циклобутана СВ44N, схема 1. В качестве модельных соединений использовались 3-(4-метоксистирил)бензо[f]хинолин MSBQ, 3-метилбензо[f]хинолин MBQ и метиловый эфир 3-метокси-2 нафтойной кислоты MNA, схема 2.

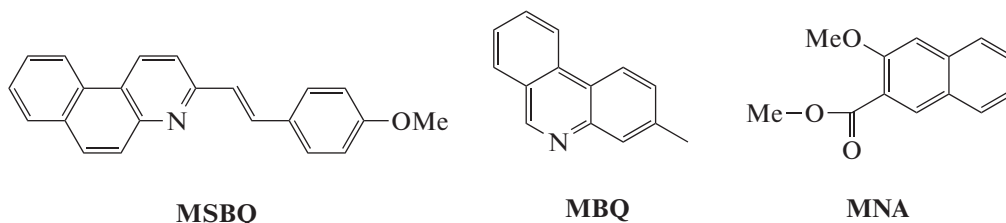


Схема 2. Структура модельных соединений, 3-(4-метоксистирил)бензо[f]хинолина MSBQ, 3-метилбензо[f]хинолина MBQ и метилового эфира 3-метокси-2 нафтойной кислоты MNA.

Исследования показали, что, действительно, в протонированном циклобутане $\text{CB44N} \cdot 2\text{HCl}$ квантовый выход реакции раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП) ϕ_{RO} увеличивается почти вдвое по сравнению с нейтральной формой. В протонированной диаде $\text{D44N} \cdot 2\text{HCl}$ квантовый выход реакции ФЦП, наоборот, уменьшается, предположительно, вследствие кулоновского отталкивания, которое препятствует сближению катионов протонированных SBQ фотохромов. При длительном фотолизе реакционных смесей обнаружено протекание побочных фотохимических реакций, выяснение природы которых требует дополнительных исследований.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Циклобутан CB44N получали *in situ* путем облучения раствора (нейтральной) диады D44N светом с длиной волны 397 нм; циклобутан не поглощает на этой длине волны, поэтому образовывался количественно. Синтез диады D44N описан ранее [9]. Протонированные формы соединений получали путем добавления к 2 мл рабочего раствора 50 мкл разбавленной (0.2 М) или концентрированной HCl .

Электронные спектры поглощения записаны на спектрофотометре “Spescord M-400”. Флуоресцентные исследования проведены в Аналитическом центре коллективного пользования ИПХФ РАН: спектры эмиссии сняты на спектрофлуориметре фирмы “PerkinElmer” “LS-55”.

Для регистрации масс-спектров использовался времяпролетный масс-спектрометр высокого разрешения с ортогональным вводом ионов (О-TOF) [14]. Рабочее разрешение масс-спектрометра в описанных экспериментах составляло 25000 (FWHM). Относительная погрешность определения величин m/z пиков в масс-спектре была не хуже 8×10^{-6} . Метод ионизации — электрораспыление исследуемых растворов (ESI); использовался оригинальный самодельный ионный источник, который описан в [15, 16]. Перед регистрацией масс-спектров образцы испаряли (при комнатной температуре), сухой остаток растворяли в метаноле. Концентрация исследуемых соединений в приготовленных растворах составляла $\sim 10^{-5}$ М.

Все исследования выполнены при комнатной температуре, при красном свете, в воздушно-насыщенных растворах в этаноле с добавлением хлористого метилена в кварцевых кюветах с длиной оптического пути $l = 1$ см. Квантовые выходы флуоресценции измеряли, используя в качестве эталона разбавленный спиртовой раствор антрацена, квантовый выход флуоресценции которого составляет 0.3 [17], точность измерения 15%.

В качестве источника света использовали светодиод LED-397 ($\lambda_{\text{max}} = 397$ нм, FWHM = 13 нм).

Ошибка измерения квантовых выходов реакций 20%.

ОБСУЖДЕНИЕ РЕЗУЛЬТАТОВ

На рис. 1 показаны спектры поглощения и флуоресценции модельных соединений в нейтральном растворе и при добавлении разбавленной HCl . Добавление кислоты не влияло на спектральные свойства MNA, для которого максимум ДВПП равен 344 нм, а максимум полосы излучения — 410 нм, рис. 1, спектры 1 и 2. При добавлении кислоты к MBQ наблюдался батохромный сдвиг ДВПП от 346 до 362 нм и батофлорный сдвиг спектра флуоресценции от 367 до 419 нм, причем для обоих спектров происходило сглаживание колебательной структуры, рис. 1, спектры 3, 4 (нейтральный раствор) и 5, 6 (в присутствии кислоты). Эти эффекты связаны с протонированием атома азота и образованием катиона MBQH^+ . При добавлении HCl для MNA наблюдалось небольшое уменьшение квантового выхода флуоресценции (ϕ_{fl}) от 0.5 до 0.42, а для MBQ — небольшое увеличение ϕ_{fl} от 0.43 до 0.49. Для незамещенного BQ квантовый выход флуоресценции увеличивается при протонировании [18, 19].

По пересечению нормированных спектров поглощения и излучения были определены энергии 0-0 переходов, которые составили 26640 см^{-1} (3.30 эВ) для MNA, 28715 см^{-1} (3.56 эВ) для MBQ и 26158 см^{-1} (3.24 эВ) для гидрохлорида $\text{MBQ} \cdot \text{HCl}$. Видно, что в нейтральной форме S_1 терм MBQ на 0.26 эВ выше терма MNA. В результате спектр поглощения MNA (рис. 1, спектр 1) существенно перекрывается со спектром излучения MBQ (рис. 1, спектр 4), что и обуславливает эффективный ПЭ $\text{BQ} \rightarrow \text{NA}$ в циклобутане CB44N и других циклобутанах, содержащих фрагменты BQ и NA.

В протонированной форме S_1 терм $\text{MBQ} \cdot \text{HCl}$ опускается на 0.06 эВ ниже терма MNA. Это приводит к тому, что, в отличие от спектра излучения MBQ (рис. 1, спектр 4), спектр излучения $\text{MBQ} \cdot \text{HCl}$ (рис. 1, спектр 6), практически, не перекрывается со спектром поглощения MNA (рис. 1, спектр 1), что создает предпосылки для отключения ПЭ на NA при протонировании BQ в циклобутане CB44N .

Модельный хромофор MSBQ и диада D44N в нейтральной форме обладают колебательно-разрешенными ДВПП в области 330–380 нм [9], которые при добавлении разбавленной HCl теряли структуру и сдвигались батохромно в область 400–420 нм, что свидетельствовало о протонировании обоих SBQ фрагментов и образовании ди-гидрохлорида $\text{D44N} \cdot 2\text{HCl}$. Однако в циклобутане CB44N при добавлении разбавленной HCl протонировался только один BQ заместитель и образовывался лишь (моно)гидрохлорид $\text{CB44N} \cdot \text{HCl}$, спектр

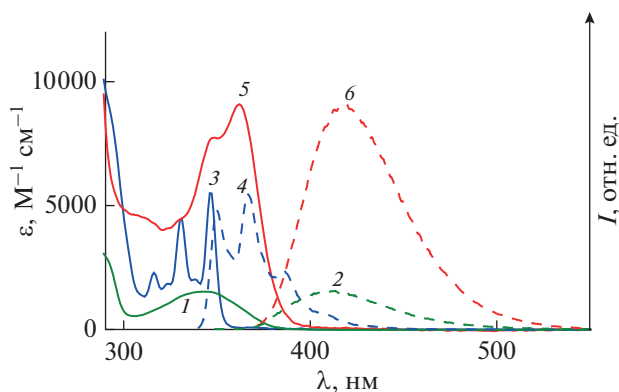


Рис. 1. Спектры поглощения (1, 3, 5) и флуоресценции (2, 4, 6, нормированы относительно спектров поглощения): MNA (1, 2, возбуждение на 339 нм), MBQ (3, 4, возбуждение на 330 нм), MBQ·HCl (5, 6, возбуждение на 362 нм).

поглощения которого представлял собой сумму спектров нейтрального и протонированного BQ хромофоров. Очевидно, пространственная близость двух BQ заместителей, связанных жестким циклобутановым каркасом, приводит к тому, что после протонирования одного заместителя возникает кулоновский барьер, который препятствует протонированию второго заместителя. Поэтому для получения дигидрохлорида CB44N·2HCl необходимо было использовать концентрированную HCl. В отличие от циклобутана, в диаде два SBQ фрагмента связаны между собой ковалентной цепочкой с гибкими тетраметиленовыми группами, что позволяет диаде находиться в форме развернутого конформера [9], в котором SBQ фрагменты пространственно удалены друг от друга, поэтому протонирование одного атома азота не мешает протонированию другого. Эти различия в химических свойствах диады и циклобутана были использованы при анализе масс-спектров, см. ниже.

На рис. 2 показаны спектры поглощения и флуоресценции нейтрального циклобутана CB44N и дигидрохлорида CB44N·2HCl. Структурированная ДВПП нейтрального циклобутана с четко выраженными вибранными полосами 319, 333 и 349 нм (рис. 2, вставка, спектр 1) обусловлена BQ заместителями и по форме совпадает со спектром MBQ, батохромно сдвинутым на 3 нм [12]. В то же время, спектр флуоресценции CB44N с максимумом 411 нм (рис. 2, вставка, спектр 2) обусловлен, в основном, излучением NA фрагмента, а излучение BQ заместителей потушено на 88% и проявляется в виде небольших пиков при 354 и 372 нм на коротковолновом спаде полосы излучения [12].

Как и следовало ожидать, при протонировании BQ заместителей в циклобутане наблюдался батохромный сдвиг ДВПП (на 23 нм) до 372 нм и сглаживание ее колебательной структуры, рис. 2, спектр 1. По сравнению с модельным MBQ·HCl,

максимум ДВПП дигидрохлорида CB44N·2HCl батохромно сдвинут на 10 нм. Хотя в области 320–380 нм поглощают оба хромофора, и NA, и BQH⁺, однако ДВПП дигидрохлорида CB44N·2HCl обусловлена преимущественно поглощением катионов BQH⁺, которые, например, на длине волны 372 нм поглощают более 98% света, как следует из соотношения молярных показателей поглощения (МПП).

Интересные эффекты наблюдались в спектрах флуоресценции и возбуждения флуоресценции дигидрохлорида CB44N·2HCl, рис. 2. Как отмечено выше, спектр флуоресценции нейтрального CB44N с максимумом 411 нм (см. спектр 2 на вставке на рис. 2) определяется, в основном, излучением NA группы. Для дигидрохлорида CB44N·2HCl наблюдалось уменьшение интенсивности и небольшой батофлорный сдвиг спектра флуоресценции до 415 нм, рис. 2, спектр 2. Согласно данным для модельных соединений, в этой области могут излучать как катионы BQH⁺, так и фрагмент NA, причем эти флуорофоры имеют сравнимые квантовые выходы флуоресценции. Исходя из соотношения МПП, на длине волны возбуждения 356 нм катионы BQH⁺ поглощают 94% света, из чего можно было предположить, что спектр флуоресценции дигидрохлорида CB44N·2HCl будет обусловлен преимущественно излучением BQH⁺. В таком случае, спектр возбуждения флуоресценции должен совпадать со спектром поглощения (спектр 1 на рис. 2). Однако эти спектры существенно различаются: спектр возбуждения (спектр 3 на рис. 2) близок к спектру поглощения NA группы (рис. 1, спектр 1). Из рассмотренных данных можно сделать вывод, что катион BQH⁺, если и вносит, то небольшой вклад в флуоресценцию CB44N·2HCl. Как и для нейтрального CB44N, спектр излучения дигидрохлорида определяется, в основном, излучением NA группы, а флуоресценция катионов BQH⁺ в циклобутане потушена.

Для выяснения причины тушения флуоресценции катионов BQH⁺ в циклобутане мы исследовали влияние концентрации HCl на флуоресценцию модельного MBQ·HCl. Оказалось, что интенсивность флуоресценции MBQ·HCl уменьшается при увеличении концентрации HCl. Уменьшить эффект тушения можно применяя разбавленную HCl, однако это, как показано выше, приводит к протонированию только одного BQ заместителя в циклобутане. Для протонирования обоих BQ заместителей необходимо использовать концентрированную HCl, что приводит к тушению флуоресценции BQH⁺.

Таким образом, исследование спектрально-люминесцентных свойств модельных соединений и циклобутана CB44N в присутствии кислоты подтвердило предположение о сдвиге терма протонированного BQH⁺ ниже терма NA, что создает

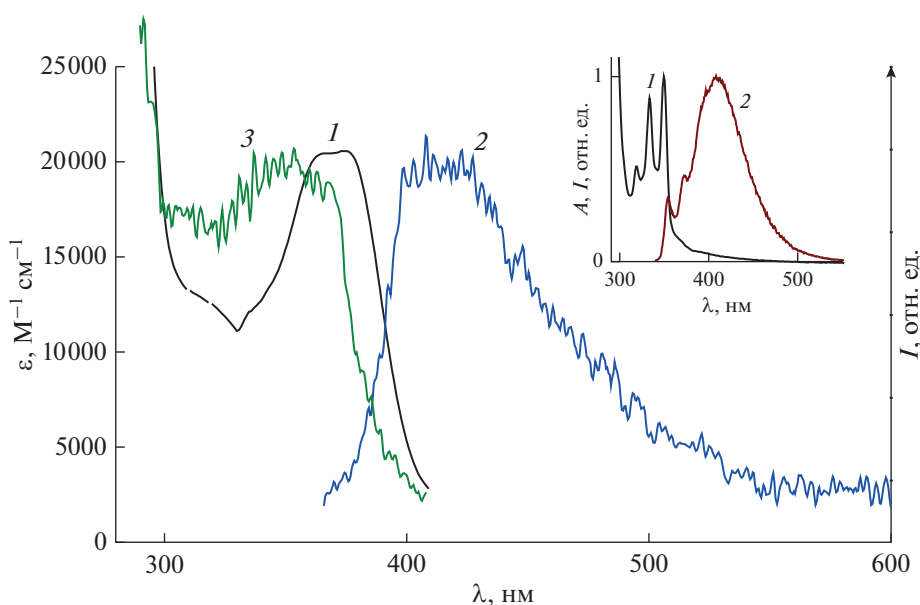


Рис. 2. Спектры дигидрохлорида циклобутана $\text{CB44N} \cdot 2\text{HCl}$: спектр поглощения I ; нормированный относительно спектра поглощения спектр флуоресценции (2, возбуждение на 356 нм) и возбуждения флуоресценции (3, наблюдение на 417 нм). Вставка: нормированные спектры нейтрального циклобутана CB44N : I – поглощение, 3 – флуоресценция (возбуждение на 330 нм).

предпосылки для отключения ПЭ от BQH^+ к NA и повышения квантового выхода реакции ретро-ФЦП.

Это предположение подтвердилось при исследовании фотохимических свойств дигидрохлорида $\text{CB44N} \cdot 2\text{HCl}$. Из двух хромофоров в составе дигидрохлорида (BQH^+ и NA) на длине волны 397 нм поглощает только катион BQH^+ , что позволяет селективно возбуждать его. Ожидалось, что возбуждение BQH^+ инициирует реакцию раскрытия циклобутанового кольца с образованием диады (протонированной формы).

На рис. 3 показаны спектральные изменения при облучении дигидрохлорида $\text{CB44N} \cdot 2\text{HCl}$ светом 397 нм. По мере фотолиза наблюдалось уменьшение коротковолновой полосы поглощения в области 270–290 нм и рост ДВПП в области 410–420 нм, что характеризовало образование дигидрохлорида диады $\text{D44N} \cdot 2\text{HCl}$. Кинетическая кривая изменения оптической плотности на длине волны облучения выходила на плато, которое в случае обратимых реакций характеризует фото-стационарное состояние (ФС), в данном случае ФС_{397} , рис. 3, вставка.

Отметим, что в диапазоне времени 0–60 с (рис. 3, спектры 1–6) наблюдались изосбестические точки при 264.0 и 293.5 нм, которые затем исчезали, что свидетельствовало о протекании побочных реакций. Эти реакции проявились в виде медленных спектральных изменений при увеличении време-

ни фотолиза на порядок и более; выяснение их природы требует дальнейших исследований.

Анализ реакционной смеси методом масс-спектрометрии с ионизацией электрораспылением (ESI, электроспрей) подтвердил протекание реакции раскрытия циклобутанового кольца (ретро-ФЦП). По условиям метода регистрируются катионы, которые в данном случае являются протонированными формами соединений. Диада и циклобутан представляют собой раскрытый и циклический изомеры, имеющие одинаковый состав $\text{C}_{61}\text{H}_{50}\text{N}_2\text{O}_5$ и поэтому неразличимые по массе. Однако они легко различимы по относительной интенсивности пиков монопротонированной и дипротонированной форм. Этот эффект наблюдался ранее в масс-спектрах диад и циклобутанов с хромофорами, содержащими атомы азота, способные протонироваться [20]. Как показано выше, в растворе для получения дипротонированного циклобутана требуются более жесткие условия по сравнению с диадой, поскольку сближение двух хинолиновых ядер при образовании циклобутанового ядра затрудняет присоединение второго протона к монокатиону вследствие кулоновского отталкивания.

Протонированный молекулярный ион диады и циклобутана $(\text{M} + \text{H})^+$ имеет состав $\text{C}_{61}\text{H}_{51}\text{N}_2\text{O}_5$ и $m/z = 891.3798$, состав двухзарядного иона $(\text{M} + 2\text{H})^{2+}$ $\text{C}_{61}\text{H}_{52}\text{N}_2\text{O}_5$ и $m/z = 446.1938$. В масс-спектре диады максимальным является пик дикатиона, а относительная интенсивность пика катиона

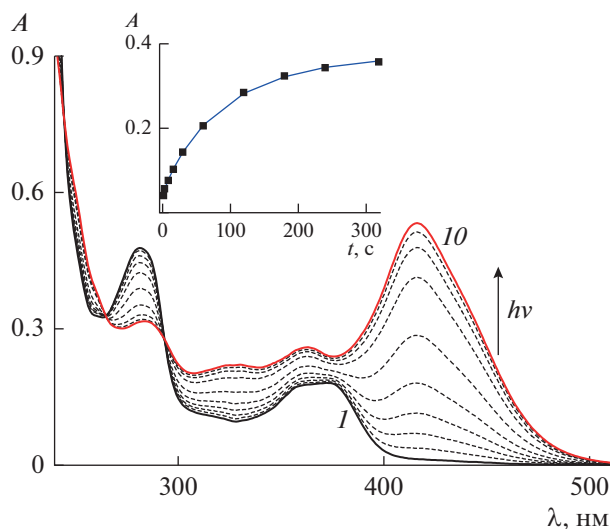


Рис. 3. Спектральные изменения при облучении воздушно-насыщенного раствора дигидрохлорида циклобутана $\text{CB44N} \cdot 2\text{HCl}$ (8×10^{-6} M) светом с длиной волны 397 нм, интенсивность 4.4×10^{-9} эйнштейн $\text{см}^{-2} \text{с}^{-1}$, время фотолиза (1)–(10) 0–320 с. Вставка: кинетика изменения оптической плотности на длине волны 397 нм, экспериментальные точки и аппроксимирующая кривая (см. текст).

равна 9.4%, табл. 1. В масс-спектре циклобутана наблюдается обратное соотношение, максимальным является пик катиона, а интенсивность пика дикатиона равна 24.6%. В масс-спектре FC_{397} максимальным является пик дикатиона, табл. 1, что свидетельствует о раскрытии циклобутана в диад, которая преобладает в реакционной смеси; по данным кинетического моделирования (см. ниже), суммарное содержание изомеров диады равно 80%.

При облучении протонированного циклобутана протекает как обратимая реакция ФЦП, схема 1, так и обратимые реакции *транс-цис* ФИ

с участием всех четырех изомеров протонированной диады, *EE*, *EZ*, *ZE* и *ZZ*, схема 3.

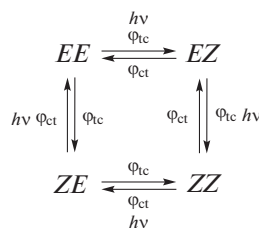


Схема 3. Цикл реакций *транс-цис* фотоизомеризации с участием четырех изомеров протонированной диады D44N.

Суммарно схемы 1 и 3 включают в себя 4 квантовых выхода реакций: квантовые выходы *транс-цис* (Φ_{tc}) и *цис-транс* (Φ_{ct}) фотоизомеризации, квантовые выходы ФЦП (Φ_{PCA}) и раскрытия циклобутана (Φ_{RO}). Для описания кинетики спектральных изменений, происходящих при фотолизе, мы использовали ту же кинетическую схему, что и для нейтральной диады [9], состоящую из системы дифференциальных уравнений (1)–(5):

$$dc_{CB}/dt = (2\Phi_{PCA}\epsilon_t c_{EE} - \Phi_{RO}\epsilon_{CB}c_{CB})I_0F. \quad (1)$$

$$dc_{EE}/dt = (\Phi_{ct}\epsilon_c(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\Phi_{tc}\epsilon_t c_{EE} - 2\Phi_{PCA}\epsilon_t c_{EE} + \Phi_{RO}\epsilon_{CB}c_{CB})I_0F, \quad (2)$$

$$dc_{ZE}/dt = (\Phi_{tc}\epsilon_t c_{EE} - (\Phi_{ct}\epsilon_c + \Phi_{tc}\epsilon_t)c_{ZE} + \Phi_{ct}\epsilon_c c_{ZZ})I_0F, \quad (3)$$

$$dc_{EZ}/dt = (\Phi_{tc}\epsilon_t c_{EE} - (\Phi_{ct}\epsilon_t + \Phi_{ct}\epsilon_c)c_{EZ} + \Phi_{ct}\epsilon_c c_{ZZ})I_0F, \quad (4)$$

$$dc_{ZZ}/dt = (\Phi_{tc}\epsilon_t(c_{ZE} + c_{EZ}) - 2\Phi_{ct}\epsilon_c c_{ZZ})I_0F, \quad (5)$$

где ϵ_t – МПП соответствующего хромофора на длине волны облучения; c_i – концентрация циклобутана или изомера диады (протонированных форм), I_0 – интенсивность света, $F = (1 - 10^{-A})/A$ – фотокинетический фактор, а оптическая плотность A определяется как

$$A = A_{CB} + A_{EE} + A_{ZE} + A_{EZ} + A_{ZZ}.$$

При выводе этой кинетической схемы использовалось упрощение, согласно которому реакции *транс-цис* и *цис-транс* ФИ SBQ фотохромов во всех изомерах диады протекают с одинаковыми квантовыми выходами Φ_{tc} и Φ_{ct} , соответственно (схема 3). Систему уравнений (1)–(5) решали численно, при этом минимизировали среднеквадратичную ошибку оптической плотности $\Delta A = (\sum(A_{calc} - A_{exp})^2/m)^{1/2}$, где A_{calc} – оптическая плотность, рассчитанная численным интегрированием, A_{exp} – измеренная оптическая плотность реакционной смеси, m – число экспериментальных точек на кинетической кривой. Аппроксимация считалась приемлемой, если ошибка не превы-

Таблица 1. Интенсивность пиков молекулярных моно- и дикатионов в масс-спектрах

Образец	m/z	$I/I_{max}, \%$
D44N	446.192	100
	891.384	9.4
CB44N	446.196	24.6
	891.387	100
FC_{397}	446.190	100
	891.380	16.6

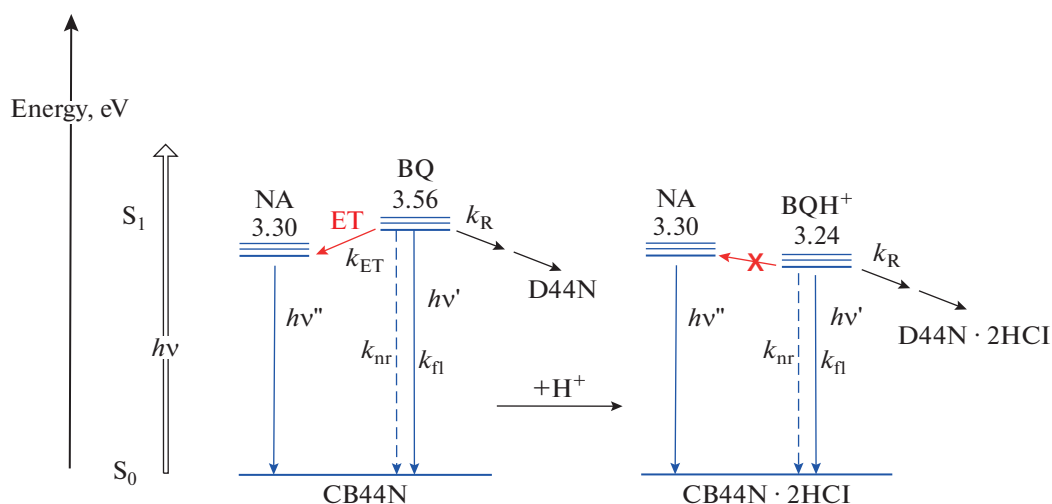


Рис. 4. Диаграмма термов для СВ44N в нейтральной и протонированной формах, указаны энергии 0-0 переходов, рассчитанные по пересечению спектров поглощения и излучения модельных соединений, показаны излучательные и безызлучательные переходы; ET (energy transfer) – перенос энергии; обозначения параметров даны в тексте.

шала точность измерения оптической плотности (0.001).

На рис. 3, вставка, показана аппроксимирующая кинетическая кривая, полученная при обработке экспериментальных данных, при этом получены следующие значения квантовых выходов для дигидрохлоридов D44N·2HCl и СВ44N·2HCl: $\phi_{ic} = 0.41$, $\phi_{ct} = 0.74$, $\phi_{PCA} = 0.012$, $\phi_{RO} = 0.21$. Для нейтральных форм D44N и СВ44N ранее получены значения $\phi_{PCA} = 0.16$ и $\phi_{RO} = 0.11$ [9].

Таким образом, квантовый выход реакции раскрытия четырехчленного цикла (ретро-ФЦП) в протонированном циклобутане увеличился почти вдвое по сравнению с нейтральной формой, как предполагается, вследствие отключения конкурентного канала диссипации энергии возбуждения. Кулоновское отталкивание положительно заряженных протонированных BQ-заместителей в циклобутане также может повышать эффективность реакции ретро-ФЦП.

Для реакции ФЦП наблюдается обратный эффект, ее квантовый выход в протонированной диаде, наоборот, уменьшился по сравнению с нейтральной формой, предположительно, вследствие кулоновского отталкивания, которое препятствует сближению положительно заряженных протонированных SBQ фотохромов в дигидрохлориде диады D44N·2HCl, что затрудняет реакцию ФЦП.

Ранее исследовалось влияние кислоты на реакцию ФЦП некоторых аза-диарилэтиленов, причем основное внимание уделялось стереохимии реакции. Например, в результате ФЦП дипиридилэтиленов в нейтральной среде или в избытке HCl образуется смесь изомерных димеров (соответствующих циклобутанов), а в присутствии

1 эквивалента HCl образуется *син*-димер с высокой селективностью; квантовые выходы реакции не приводятся [21]. Предполагается, что катион-π взаимодействие протонированного и нейтрального дипиридилэтилена приводит к образованию комплексов с ориентацией голова-к-хвосту, облучение которых дает *син*-димер. Протонированные стильбазолы также ориентируются голова-к-хвосту, что приводит к селективной реакции ФЦП с количественным образованием одного изомера циклобутана [22, 23].

На рис. 4 показана диаграмма термов для СВ44N в нейтральной и протонированной формах. В нейтральном циклобутане СВ44N терм S_1 состояния BQ находится выше терма NA, с безызлучательным (k_{nr}) и излучательным (k_{fl}) каналами дезактивации локально возбужденного BQ* конкурирует ПЭ на NA (k_{ET}) и на циклобутановое ядро (k_R); последний приводит к последующему раскрытию циклобутана в диаду D44N [12].

В дигидрохлориде СВ44N·2HCl терм протонированного катиона BQH⁺* опускается ниже терма NA, что отключает процесс ПЭ BQH⁺* → NA, но, по-видимому, не мешает ПЭ на циклобутановое ядро, инициирующего реакцию ретро-ФЦП, поскольку эффективность (квантовый выход) этой реакции увеличивается.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Таким образом, исследование спектрально-люминесцентных и фотохимических свойств протонированной формы циклобутана СВ44N (СВ44N·2HCl) подтвердило предположение о возможности инверсии S_1 термов BQ к NA фрагментов и отключения переноса энергии (ПЭ) в

циклобутане от BQ к NA. В нейтральном циклобутане CB44N процесс ПЭ $BQ^* \rightarrow NA$ конкурирует с ПЭ на циклобутановое ядро, который инициирует реакцию раскрытия циклобутана. В протонированной форме наблюдается ожидаемый сдвиг терма S_1 состояния BQ ниже терма S_1 состояния NA, что приводит к отключению ПЭ $BQH^{+*} \rightarrow NA$, в результате эффективность (квантовый выход) реакции ретро-ФЦП увеличивается почти вдвое по сравнению с нейтральной формой. Некоторый вклад в этот эффект может вносить также кулоновское отталкивание протонированных BQ-заместителей.

Для реакции ФЦП наблюдается обратный эффект, ее квантовый выход в протонированной диаде, наоборот, уменьшается по сравнению с нейтральной формой, предположительно, вследствие кулоновского отталкивания, которое препятствует сближению положительно заряженных протонированных SBQ фотохромов в дигидрохлориде диады D44N·2HCl, что затрудняет реакцию ФЦП.

В заключение отметим, что стирилбензохинолиновые диады (и подобные соединения) можно рассматривать как новый класс фотохромов, действующих по механизму реакции [2+2]-фотоциклоприсоединения, в таком случае диада и циклобутан являются, соответственно, открытой и закрытой формами фотохрома [20]. С этой точки зрения, протонирование позволяет сдвинуть область спектральной чувствительности в видимую область и использовать для переключения фотохрома сравнительно мягкий свет. Препятствием на пути практического применения диад как фотохромов являются побочные фотохимические реакции, выяснение природы которых требует дальнейших исследований.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по теме Государственных заданий № Государственной регистрации АААА-А19-119070790003-7 (синтез соединений) и 122040500059-8 (масс-спектральные исследования), спектральные и фотохимические исследования выполнены при поддержке Российского научного фонда (грант 22-23-00482) с использованием оборудования Аналитического центра коллективного пользования ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Poplata S., Troster A., Zou Y.Q., Bach T. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 9748.
2. Hoffmann N. // Chem. Rev. 2008. V. 108. P. 1052.
3. Ramamurthy V., Sivaguru J. // Chem. Rev. 2016. V. 116. P. 9914.
4. Doi T., Kawai H., Murayama K., Kashida H., Asanuma H. // Chem. Eur. J. 2016. V. 22. P. 10533.
5. Kashida H., Doi T., Sakakibara T., Hayashi T., Asanuma H. // J. Am. Chem. Soc. 2013. V. 135. P. 7960.
6. Truong V.X., Li F., Ercole F., Forsythe J.S. // ACS Macro Lett. 2018. V. 7. P. 464.
7. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Potashova N.I., Li V.M. // ChemistrySelect. 2018, 3, 10651.
8. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Ushakov E.N. // ChemistrySelect. 2021. V. 6. P. 3218.
9. Budyka M.F., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Fedulova J.A. // Spectrochim. Acta Part A. 2022. V. 267. 120565.
10. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Ли В.М. // Химия высоких энергий. 2017. Т. 51. С. 216.
11. Будыка М.Ф., Поташова Н.И., Гавришова Т.Н., Федюлова Ю.А. // Химия высоких энергий. 2019. Т. 53. С. 206.
12. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Поташова Н.И., Федюлова Ю.А. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. С. 317.
13. Tervola E., Truong K.-N., Ward J.S., Priimagi A., Rissanen K. // RSC Adv. 2020. V. 10. P. 29385.
14. Dodonov A.F., Kozlovski V.I., Soulimenkov I.V., Raznikov V.V., Loboda A.V., Zhou Zhen, Horwath T., Wollnik H. // Eur. J. Mass Spectrom. 2000. V. 6. P. 481.
15. Будыка М.Ф., Гавришова Т.Н., Ли В.М., Дозморов С.А., Козловский В.И. // Химия высоких энергий. 2021. Т. 55. С. 13.
16. Kozlovski V.I., Brusov V.S., Sulimenkov I.V., Pikhtev A.R., Dodonov A.F. // Rapid Commun. Mass Spectrom. 2004. V. 18. P. 780.
17. Becker H.D. // Chem. Rev. 1993. V. 93. P. 145.
18. Nakamizo M. // Spectrochim. Acta. 1966. V. 22. P. 2039.
19. Marzocco C.J., Deckey G., Colarulli R., Siuzdak G., Halpern A.M. // J. Phys. Chem. 1989. V. 93. P. 2935.
20. Budyka M.F., Fedulova J.A., Gavrishova T.N., Li V.M., Potashova N.I., Tovstun S.A. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2022. V. 24. P. 24137.
21. Yamada S., Kusafuka M., Sugawara M. // Tetrah. Lett. 2013. V. 54. P. 3997.
22. Mondal B., Captain B., Ramamurthy V. // Photochem. Photobiol. Sci. 2011. V. 10. P. 891.
23. Ortega G., Hernandez J., Gonzalez T., Dorta R., Briceno A. // Photochem. Photobiol. Sci. 2018. V. 17. P. 670.

РАДИАЦИОННАЯ ХИМИЯ

УДК 544.54;547.422.22;66.096.3

РАДИАЦИОННО-ХИМИЧЕСКИЕ ПРЕВРАЩЕНИЯ ЭТИЛЕНГЛИКОЛЯ И ЕГО ДЕЙТЕРИРОВАННОГО ПРОИЗВОДНОГО В ДЕАЭРИРОВАННЫХ ВОДНЫХ РАСТВОРАХ

© 2023 г. О. В. Урбанович^{a, *}, А. И. Давыденко^a, Р. Л. Свердлов^{a, b},
А. В. Бекиш^c, С. Б. Ластовский^d, Е. В. Точилин^d

^a Белорусский государственный университет, пр. Независимости, 4, Минск, 220030, Республика Беларусь

^b Научно-исследовательский институт физико-химических проблем Белорусского государственного университета, ул. Ленинградская, 14, Минск, 220006, Республика Беларусь

^c Институт физико-органической химии НАН Беларуси, ул. Сурганова, 13, Минск, 220072, Республика Беларусь

^d Научно-практический центр НАН Беларуси по материаловедению, ул. Петруся Бровки, 19, Минск, 220072, Республика Беларусь

*E-mail: olga.urbanovich@gmail.com

Поступила в редакцию 21.04.2023 г.

После доработки 17.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

В данной работе исследовалось влияние полного дейтерирования углеродного скелета этиленгликоля на образование продуктов его радиационно-индуцированных свободнорадикальных превращений в деаэрированных водных растворах при pH 7.00 ± 0.10 при мощности поглощенной дозы 0.064 ± 0.002 Гр/с. Установлено, что важную роль в образовании ацетальдегида играет цепной процесс фрагментации углеродцентрированных радикалов этиленгликоля ($\cdot\text{CH}(\text{OH})\text{CH}_2\text{OH}$). Замещение атомов протия, находящихся при атомах углерода, на дейтерий снижает радиационно-химический выход ацетальдегида в 8 раз в 1 М водных растворах диолов. Результаты исследования указывают на то, что использование дейтерообмена по углеродному скелету органических молекул является перспективным направлением для увеличения их стойкости к радиационно-индуцированным процессам свободнорадикальной фрагментации.

Ключевые слова: радиолиз, этиленгликоль, радикал, свободнорадикальная фрагментация, изотопный H-D эффект

DOI: 10.31857/S0023119323050133, **EDN:** LWDXE F

ВВЕДЕНИЕ

Воздействие ионизирующего излучения на живые организмы, помимо прямого эффекта, приводит к гораздо более значительному косвенному повреждению, вызванному продуктами радиолиза клеточной воды [1]. Наибольший биологический эффект вызывают повреждения ДНК и клеточных мембран, в состав которых входят липиды (фосфо-, глико-, сфинго-, холестерин), углеводы и белки [2, 3]. Помимо внешнего воздействия свободнорадикальные реакции могут инициироваться эндогенно за счет выработки активных форм кислорода. Независимо от источника инициирования свободнорадикальных реакций, после превышения количества образующихся радикальных частиц над возможными биологической системы их нейтрализовать или нивелировать производимые ими повреждения, в клетках развивается окислительный стресс. Данное состояние является патологическим и ассоциировано с апоптозом

(клеточная гибель), а также развитием ряда серьезных заболеваний [4].

Для повышения устойчивости биомолекул к процессам свободнорадикальных превращений сравнительно новым подходом является введение атомов дейтерия в углеродный скелет молекулы. Поскольку связи C–D прочнее связей C–H, то их разрыв требует большей энергии активации, следовательно, замещение ядер протия на дейтерий в наиболее реакционноспособных участках биомолекул приведет к снижению скорости, и, как следствие, степени протекания свободнорадикальных процессов их повреждения. При этом электронная и пространственная структура молекулы не изменяется, что обеспечивает хорошую биосовместимость. Данный подход хорошо зарекомендовал себя при введении атомов дейтерия в бисаллильные положения ненасыщенных липидов, в результате чего наблюдалось существенное ингибирование процесса перекисного окисления ли-

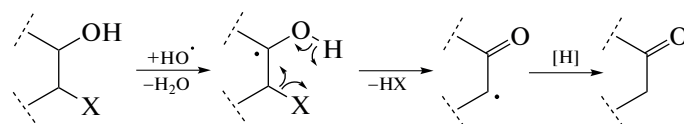


Рис. 1. Общая схема свободнорадикальной фрагментации α -гидроксилсодержащих углеродцентрированных радикалов.

пидов, протекающего по остаткам полиненасыщенных жирных кислот [5–7].

В условиях нормоксии основным радикальным процессом повреждения мембран считается перекисное окисление липидов [4–7]. Однако уровень кислорода в клетках и тканях варьируется в широких пределах [8], поэтому в случае гипоксии вклад перекисного окисления липидов существенно снижается, а роль других процессов свободнорадикального повреждения липидов, в частности фрагментации углеродцентрированных органических радикалов, растет.

Процессы фрагментации наиболее характерны для соединений, содержащих свободную гидроксильную группу по соседству с гидроксильной, амино-, фосфоэфирной, сложноэфирной и другими группами (рис. 1) [9]. Было показано, что в такого рода фрагментацию вступают различные биологически активные соединения, такие как: глицерофосфолипиды, сфинголипиды, лизофосфолипиды, гликолипиды, углеводы, аминокислоты и их производные [10–17].

Протекание такого рода реакций эффективно ингибируется кислородом либо низкомолекулярными окислителями [9, 10, 18–20]. О возможности использования дейтерообмена для замедления процессов фрагментации есть информация только в одной научной публикации [21]. На примере пропандиола-1,2 в ней было показано, что частичная модификация реакционноспособных по отношению к процессам фрагментации участков органической молекулы дейтерием приводит к их существенному замедлению.

Для установления эффективности дейтерообмена при ингибировании фрагментации гидроксилсодержащих углеродцентрированных радикалов диолов в текущей работе исследовались радиационно-индуцированные превращения этиленгликоля и его полностью дейтерированного по двум метиленовым звеньям производного в деаэрированных водных растворах при pH 7.0.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для проведения исследования использовали этиленгликоль (ЭГ) х.ч., дополнительно очищенный методом вакуумной перегонки. Этан-1,2-диол-

d_4 (ЭГ- D_4) был синтезирован и очищен (чистота не менее 90%) в Лаборатории химии биоконъюгатов (ИФОХ НАН Беларуси). Спектр ^{13}C ЯМР синтезированного соединения был записан в CDCl_3 на приборе Bruker AC 500 с рабочей частотой 125 МГц.

Для синтеза этан-1,2-диола- d_4 к суспензии алюмодейтерида лития LiAlD_4 (2.8 г, 66 ммоль) в тетрагидрофуране (30 мл) при перемешивании и охлаждении на ледяной бане в течение 15 мин прикапывали раствор диэтилоксалата (4.5 г, 31 ммоль) в тетрагидрофуране (30 мл). Реакционную смесь кипятили при перемешивании 6 ч, после чего последовательно прикапывали при охлаждении и перемешивании воду (2.5 мл), 15% раствор NaOH (2.5 мл) и снова воду (7.5 мл). Через 30 мин осадок фильтровали и промывали тетрагидрофураном (10 × 20 мл). Растворитель медленно удаляли при атмосферном давлении в приборе, снабженном дефлегматором, после чего удаляли следы растворителя при пониженном давлении. Полученный продукт был дополнительно перегнан при атмосферном давлении для удаления возможных нелетучих неорганических примесей. Продукт был получен в виде бесцветной жидкости. Выход синтеза составил 54%. Спектр ^{13}C (125 МГц, D_2O , δ , м.д.): 61.7 (мультиплет). Спектр ЯМР ^{13}C содержал несколько сторонних сигналов соизмеримой интенсивности, что связано с крайне низкой интенсивностью сигнала атомов углерода целевого продукта.

Для приготовления растворов стандартов продуктов радиационно-химических превращений ЭГ и его дейтерированного производного использовали водный раствор формальдегида $\omega = 37\%$ (содержащий 10–15% метанола в качестве стабилизатора), гликолевый альдегид в виде димера не менее 98% чистоты, ацетальдегид 99.0% чистоты фирмы Sigma-Aldrich. Для приготовления буферных растворов использовали дигидрофосфат калия 99.0% чистоты фирмы Sigma Life Sciences и гидрофосфат натрия 99.0% чистоты фирмы Sigma-Aldrich. Для дериватизации образцов для ВЭЖХ-анализа использовали 2,4-динитрофенилгидразин (ДНФГ) фирмы Sigma-Aldrich, который предварительно подвергали перекристаллизации из ацетонитрила.

Для приготовления 1 М растворов исследуемые вещества растворяли в 50 мМ фосфатном буфере (рН 7.00 ± 0.10). Водные растворы исследуемых веществ, а также стандартные растворы готовили весовым методом и методом последовательного разбавления. Величину рН измеряли на рН-метре Hanna HI 9321.

Исследуемые растворы помещали в стеклянные ампулы. Стекло для ампул предварительно промывали хромовой смесью, водопроводной водой, дистиллятом, после чего высушивали в сушильном шкафу при температуре 120°C .

Продувку ампул с растворами исследуемых веществ и используемых реагентов для удаления кислорода проводили аргоном (объемная доля Ar не менее 99.993%) в течение 60 мин, после чего их запаивали.

Приготовленные растворы облучали на установке “Исследователь” (γ -излучение изотопа ^{60}Co) в Лаборатории радиационных воздействий НПЦ НАН Беларуси по материаловедению. Для определения мощности поглощенной дозы использовался дозиметр Фрикке ($G(\text{Fe}^{3+}) = 15.55$ ионов/100эВ). Мощность поглощенной дозы γ -установки составляла 0.064 ± 0.002 Гр/с, интервал поглощенных доз — 115–691 Гр.

Для анализа карбонильных продуктов радиационно-химических превращений этиленгликоля и его дейтерированного аналога использовали дериватизирующий раствор ДНФГ (0.0075 г ДНФГ, 1.55 мл 36% HCl, доведенный до 25 мл метанолом). Растворы исследуемых веществ после облучения смешивали с раствором ДНФГ в соотношении 1 : 3, виалы оставляли для протекания реакции на 15 мин в темноте, после чего проводили хроматографический анализ.

Качественный и количественный анализ образующихся ацетальдегида, гликолевого альдегида и формальдегида проводили методом ВЭЖХ на хроматографе “Shimadzu VP series LC” (Япония) с использованием детектора SPD-10A VP UV–Vis при длине волны 366 нм. Условия хроматографирования: колонка LiChrospher 100 RP-18e column (длина — 250 мм, внутренний диаметр — 4.6 мм, размер зерен — 5 мкм); элюент — метанол/вода (60/40 об./об. для анализа ЭГ и 55/45 об./об. для анализа ЭГ- D_4); скорость подачи элюента 1 мл/мин; температура термостата составляла 25°C ; объем вводимой пробы — 5 мкл. Ввод проб осуществлялся вручную в инжектор с использованием шприца (Hamilton Company, 25 мкл).

Для исключения влияния карбонильных примесей в ЭГ- D_4 и сравнения результатов качественный и количественный анализ образующегося ацетальдегида параллельно проводили методом газовой хроматографии на хроматографе “Shimadzu GC-2010” (Япония). Условия хроматографирования: колонка RT-Q-BOND (длина — 30 м, внутренний

диаметр — 0.32 мм, толщина пленки неподвижной фазы — 10 мкм); начальная температура 40°C , скорость подъема до 210°C — $8^\circ\text{C}/\text{мин}$, температура инжектора — 200°C ; температура детектора — 220°C ; поток газа-носителя (He) — 30 мл/мин; детектор — пламенно-ионизационный; объем задаваемой пробы — 1 мкл.

Радиационно-химические выходы образования продуктов реакций (G , молекула/100эВ) рассчитывали на линейных участках зависимостей концентраций веществ от поглощенной дозы. Статистическую обработку результатов эксперимента и расчет значения ошибки определения радиационно-химических выходов проводили в программе Origin 8.1 Pro методом наименьших квадратов с использованием коэффициента достоверной вероятности 0.95.

Для расчета величин радиационно-химических выходов использовали результаты не менее трех независимых экспериментов.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

В рамках работы были изучены радиационно-индуцированные свободнорадикальные превращения этиленгликоля и его дейтерированного аналога в деаэрированных водных растворах и получены зависимости накопления основных продуктов превращения ЭГ и ЭГ- D_4 от поглощенной дозы, на основе которых были рассчитаны радиационно-химические выходы их образования (табл. 1). Из данных табл. 1 следует, что основным типом радиолитических превращений изучаемых веществ является их дегидратация. Кроме этого происходит образование продуктов деструкции исходных веществ, сопровождающейся разрывом C—C-связи.

Исходя из данных ранее проведенных исследований (табл. 2 и 3, [9]) с ростом концентрации этиленгликоля и уменьшением мощности дозы ионизирующего излучения, действующего на его водные растворы, наблюдается увеличение радиационно-химического выхода продукта дегидратации — ацетальдегида, вплоть до значений, соответствующих короткоцепным радиационно-химическим выходам. Величина радиационно-химического выхода ацетальдегида (см. табл. 1), рассчитанная для эксперимента с недейтерированным ЭГ при более низкой мощности дозы ионизирующего излучения (0.064 Гр/с), также указывает на развитие короткоцепных процессов, причем радиационно-химический выход дегидратации закономерно оказался больше, чем в экспериментах с более высокой мощностью дозы при близких концентрациях.

При переходе к рассмотрению результатов радиоллиза 1 М водного раствора ЭГ- D_4 наблюдалось уменьшение радиационно-химического выхода ацетальдегида по сравнению с недейтерирован-

Таблица 1. Радиационно-химические выходы продуктов радиолиза 1 моль/л растворов этиленгликоля и его дейтерированного производного (мощность поглощенной дозы составляла 0.064 Гр/с)

Продукты радиолиза	Радиационно-химический выход (G), молекула/100эВ	
	этиленгликоль	этан-1,2-диол-d ₄
Ацетальдегид	7.86 ± 0.40	0.98 ± 0.43
Гликолевый альдегид	0.23 ± 0.04	0.24 ± 0.05
Формальдегид	0.48 ± 0.06	0.73 ± 0.13

ным ЭГ примерно в 8 раз, что свидетельствует об ингибировании радиационно-индуцированного свободнорадикального короткоцепного процесса его образования при замещении всех атомов водорода у атомов углерода на дейтерий. Для объяснения наблюдаемого кинетического изотопного эффекта рассмотрим механизм радиационно-химических превращений ЭГ.

При радиолизе водных растворов ЭГ под действием продуктов радиолиза воды — ОН- и Н-радикалов — происходит образование С-центрированных радикалов **C1** (рис. 2), дальнейшие превращения которых приводят к накоплению продукта диспропорционирования — гликолевого альдегида — либо образованию формилметильных радикалов **C2** в результате свободнорадикальной дегидратации. Радикалы **C2**, в свою очередь, могут подвергаться рекомбинации, давая янтарный альдегид, а также отрывать атом водорода от другой органической молекулы с образованием ацетальдегида.

При отрыве радикалом **C2** атома водорода от исходной молекулы этиленгликоля образуется радикал **C1**, таким образом происходит продолжение цепи, чем и обусловлено образование ацетальдегида с высокими радиационно-химическими выходами (рис. 3, табл. 1–3). С уменьшением мощности дозы количество реакционноспособных радикалов, образующихся в единицу времени, сокращается, снижая вероятность их рекомбинации и, следовательно, обрыва цепи. Последнее обу-

словливает отличия в величинах радиационно-химического выхода ацетальдегида, установленных в нашей работе и ранее опубликованных [9].

В случае дейтерированного ЭГ, для реализации цепного процесса дегидратации С-центрированным радикалам **CD2** необходимо разрывать связь С–D, которая является более прочной по сравнению со связью С–H [22] (рис. 4). По-видимому, отличия в энергии этих связей, вследствие кинетического изотопного эффекта, приводят к ингибированию короткоцепного процесса дегидратации, представленного на рис. 3. Радикалы **CD1** образуются преимущественно в результате реакции ЭГ-D₄ с ОН-радикалами, поэтому радиационно-химический выход продуктов дегидратации и диспропорционирования **CD1** находится в пределах величины первичного радиационно-химического выхода ОН-радикалов.

Другими продуктами радиационно-химических превращений ЭГ являются гликолевый альдегид и формальдегид. Радиационно-химические выходы гликолевого альдегида в растворах ЭГ и ЭГ-D₄ равны в пределах погрешности, что свидетельствует об отсутствии влияния замещения атома водорода на дейтерий в углеродном скелете на диспропорционирование радикалов **C1** и **CD1**.

При радиолизе растворов ЭГ-D₄ наблюдается увеличение радиационно-химического выхода формальдегида почти в 1.5 раза по сравнению с раство-

Таблица 2. Радиационно-химические выходы продукта дегидратации этиленгликоля (ацетальдегида) при радиолизе его водных растворов (мощность поглощенной дозы составляла 0.177 Гр/с) [9]

Концентрация НОСН ₂ СН ₂ ОН, моль/дм ³	G, молекул/100 эВ
	СН ₃ СНО
10 ⁻³	0.75
10 ⁻¹	1.0
1	3.5

Таблица 3. Влияние мощности дозы на образование продукта дегидратации (ацетальдегида) при радиолизе 1.2 моль/дм³ водных нейтральных деаэрированных растворов этиленгликоля [9]

Мощность поглощенной дозы, Гр/с	G продуктов, молекул/100 эВ
	СН ₃ СНО
0.16	5.6
0.64	3.3
4 × 10 ⁷	0.23

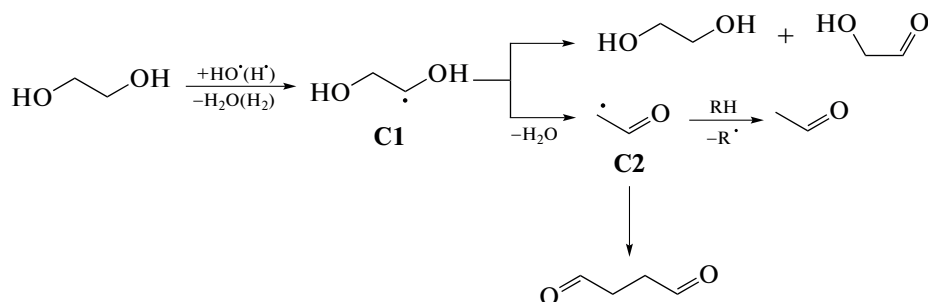


Рис. 2. Схема радиационно-химических превращений углеродцентрированных радикалов этиленгликоля.

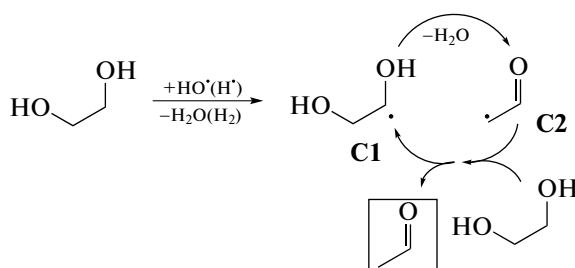


Рис. 3. Цепной процесс дегидратации этиленгликоля.

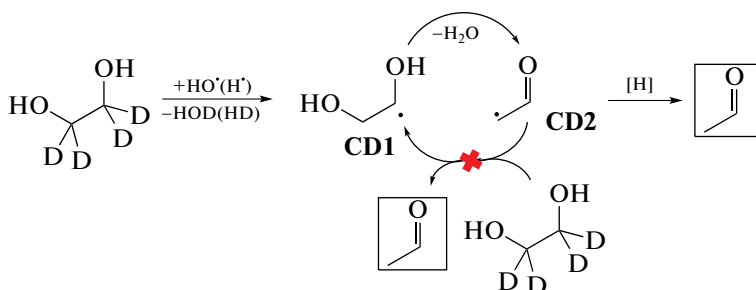


Рис. 4. Ингибирование цепного процесса дегидратации этан-1,2-диола-d₄.

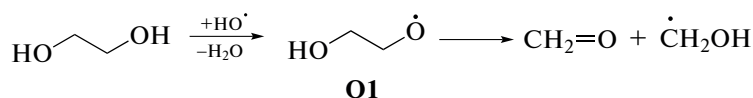


Рис. 5. Свободнорадикальная деструкция кислородцентрированных радикалов этиленгликоля.

рами ЭГ. Формальдегид является продуктом деструкции О-центрированных радикалов (**O1**), которые образуются в результате реакции исследуемых диолов с ОН-радикалами (рис. 5).

Образование и деструкция радикалов **O1** происходит без участия связей С–Н(С–D) [9]. Поэтому, отличие в радиационно-химических выходах формальдегида в случае ЭГ и ЭГ-D₄ может быть связано с затруднением отрыва дейтерия от

исходных молекул ЭГ-D₄ кислородцентрированным радикалом **O1** при его межмолекулярной трансформации (рис. 6) в углеродцентрированные радикалы **C1** до реализации деструкции.

В результате, большая доля радикалов **O1**, образовавшихся из ЭГ-D₄, успевает деструктировать с образованием дополнительного количества формальдегида, наблюдаемого в эксперименте (табл. 1).

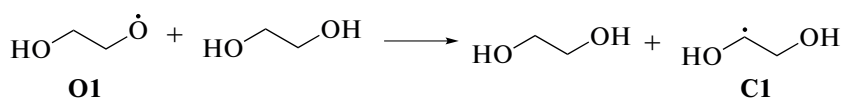


Рис. 6. Межмолекулярная трансформация радикалов O1 в C1.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Результаты выполненной работы подтверждают установленную ранее зависимость радиационно-химической дегидратации этиленгликоля от мощности поглощенной его водными растворами дозы: показано протекание короткоцепного процесса фрагментации этиленгликоля с образованием ацетальдегида, радиационно-химический выход которого возрастает с уменьшением мощности дозы ионизирующего излучения. Ключевой стадией продолжения короткоцепного процесса дегидратации является отрыв атома водорода от С—Н-связей исходной молекулы этиленгликоля формилметильными радикалами (C2), сопровождающийся образованием ацетальдегида с короткоцепными радиационно-химическими выходами.

Было показано, что дейтерирование углеродного скелета этиленгликоля ингибирует образование ацетальдегида, снижая его радиационно-химический выход почти в 8 раз. Неспособность формилметильных радикалов (C2) разрывать связь С—D в дейтерированном этиленгликоле препятствует реализации короткоцепного процесса его дегидратации. Дейтерирование углеродного скелета этиленгликоля способствует увеличению радиационно-химического выхода формальдегида, продукта деструкции кислородцентрированных радикалов, за счет ингибирования межмолекулярной трансформации между О- и С-центрированными радикалами диола.

Таким образом, дейтерирование углеродного скелета молекулы этиленгликоля повышает ее устойчивость по отношению к радиационно-индуцированным свободнорадикальным превращениям. Результаты работы указывают на перспективность замещения атомов протия на дейтерий в углеродных скелетах полярных гидроксилсодержащих органических молекул для получения устойчивых к свободнорадикальным, в том числе радиационно-индуцированным, превращениям производных, которые могут найти применение в промышленности и медицине.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при частичной финансовой поддержке гранта Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований и Министерства образования Республики Беларусь №X22MB-022.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Azzam E.I., Jay-Gerin J.-P., Pain D. // *Cancer Lett.* 2012. V. 327. P. 48.
2. Benderitter M., Vincent-Genod L., Pouget J.P. et al. // *Radiat. Res.* 2003. V. 159. P. 471.
3. Lehninger A.L., Nelson D.L., Cox M.M. *Lehninger principles of biochemistry*, 6th ed. Freeman W.H. New York, 2012.
4. Halliwell B., Gutteridge J.M.C. *Free Radicals in Biology and Medicine*. Oxford: Oxford University Press, 2015.
5. Moskalenko I., Tikhonov I., Pliss E. et al. // *Russian Journal of Physical Chemistry B.* 2018. V. 12. № 6. P. 987.
6. Andreyev A.Y., Tsui H.S., Milne G.L. et al. // *Free Radical Biology and Medicine*. 2015. V. 82. P. 63.
7. Firsov A.M., Fomich M.A., Bekish A.V. et al. // *The FEBS Journal*. 2019. V. 286. № 11. P. 2099.
8. Carreau A., Hafny-Rahbi B.E., Matejuk A. et al. // *J. Cell. Mol. Med.* 2011. V. 15. P. 1239.
9. Петряев Е.П., Шадыро О.И. *Радиационная химия бифункциональных органических соединений*. Минск: Университетское, 1986.
10. Edimecheva I.P., Kisel R.M., Shadyro O.I. et al. // *J. Radiat. Res.* 2005. V. 46. P. 319.
11. Edimecheva I.P., Kisel M.A., Shadyro O.I. et al. // *Int. J. Radiat. Biol.* 1997. V. 71. P. 555.
12. Shadyro O., Lisovskaya A. // *Chem. Phys. Lipids*. 2019. V. 221. P. 176.
13. Shadyro O., Samovich S., Edimecheva I. // *Free Radic. Biol. Med.* 2019. V. 144. P. 6.
14. Shadyro O., Yurkova I., Kisel M. et al. // *Free Radic. Biol. Med.* 2004. V. 36. P. 1612.
15. Shadyro O.I., Yurkova I.L., Kisel M.A. // *Int. J. Radiat. Biol.* 2002. V. 78. P. 211.
16. Shadyro O.I., Yurkova I.L., Kisel M.A. et al. // *Int. J. Radiat. Biol.* 2004. V. 80. P. 239.
17. Sladkova A.A., Sosnovskaya A.A., Edimecheva I.P. et al. // *Radiat. Phys. Chem.* 2012. V. 81. P. 1896.
18. Ksendzova G.A., Sorokin V.L., Edimecheva I.P. et al. // *Free Radical Research*. 2004. V. 38. № 11. P. 1183.
19. Shadyro O.I., Glushonok G.K., Glushonok T.G. et al. // *Free Radical Research*. 2002. V. 36. P. 859.
20. Потоцкая Т.В., Шадыро О.И., Юркова И.Л. // *Химия высоких энергий*. 2004. Т. 38. С. 4.
21. Nepachalovich P.S., Shadyro O.I., Bekish A.V. et al. // *Free Radical Research*. 2020. V. 54. № 10. P. 732.
22. Термические константы веществ. Справочник / Под редакцией акад. В.П. Глушко, В.А. Медведева и др. Вып. 4. М.: ВИНТИ, 1970.

ИССЛЕДОВАНИЕ МЕХАНИЧЕСКИХ СВОЙСТВ И СТРУКТУРЫ ОБЛУЧЕННЫХ БАЗАЛЬТОВЫХ КОМПОЗИТОВ С ИСПОЛЬЗОВАНИЕМ ИК-СПЕКТРОМЕТРИИ

© 2023 г. В. Д. Онискив^а, В. Ю. Столбов^{а, *}, Ю. Л. Макаревич^б

^а Пермский национальный исследовательский политехнический университет (ПНИПУ),
Комсомольский пр., 29, Пермь, 614990 Россия

^б Уральский научно-исследовательский институт композиционных материалов (УНИИКМ),
Новозвягинская, 57, Пермь, 614014 Россия

*E-mail: valeriy.stolbov@gmail.com

Поступила в редакцию 30.04.2023 г.

После доработки 19.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Работа связана с изучением относительно нового перспективного композитного материала на основе базальтовых волокон. В работе была предпринята попытка более глубокого исследования структурных изменений, которые происходят при облучении образцов базальтового композита потоками гамма-квантов, которые, в свою очередь, влияют на механические свойства. Изменения, произошедшие при радиационной модификации, были оценены с помощью механических испытаний и исследований с помощью инфракрасной спектроскопии. Обоснованно предполагается влияние структуры материала на упругие свойства облученного базальтового композита. Обнаружено, что модификация материала гамма-облучением приводит к повышению упругих свойств базальтового композита. В то же время величина деформации разрушения уменьшается. Анализ ИК-спектра в высокочастотной области показал, что радиационное воздействие приводит к продолжающимся реакциям полимеризации и межмолекулярному сшиванию. Однако когда доза излучения достигает 15 Мрад, происходит уменьшение числа связей в низкочастотной области спектра, что, по мнению авторов, соответствует разрушению алюминиево-кремниево-кислородного и органосиликатного каркасов.

Ключевые слова: базальтовый композит, радиационная модификация, механические испытания, ИК-спектроскопия, молекулярная структура, упругие свойства

DOI: 10.31857/S0023119323050091, **EDN:** MYFDHR

1. ВВЕДЕНИЕ

Исследования, связанные с изучением механических свойств базальтовых композитов и использованием этого материала для различных изделий и конструкций, были предметом значительного внимания многих ученых [1–9]. Базальтовый композит обладает серьезным потенциалом для самого широкого применения, предлагая отличное соотношение цены и качества, высокую стойкость к агрессивным средам щелочей и кислот, хорошие диэлектрические свойства, термостойкость, радиопрозрачность и простую технологию изготовления различных изделий. Упрощенная процедура производства непрерывного базальтового волокна заключается в следующем. Сначала базальтовое сырье нагревают до температуры плавления (1500°C). Затем расплав транспортируется через сливное устройство к платино-родиевым прядильным машинам для вытягивания и намотки на шпиндели. Энер-

гозатраты на производство базальтового непрерывного волокна (БНВ) в 20 раз меньше, чем у стали и металлопроката, а его удельная прочность на разрыв значительно превышает аналогичный показатель для легированных сталей [2]. Производство базальтового волокна требует значительно меньше энергии, чем производство, например, стекловолокна или углеродных волокон [9]. Следует учитывать, что базальт относится к числу минералов, широко распространенных на поверхности нашей планеты, что делает его очень доступным. На самом деле базальт — это минерал, полученный из затвердевшей вулканической породы, которая вылилась на поверхность земли. Важно отметить, что базальтовые породы являются одними из самых прочных природных силикатных пород. В отличие от сырья для производства, например, стекловолокна, базальтовая порода является готовым природным сырьем для производства волокон. Это позволяет получать сопоставимые

производственные затраты на БНВ и стекловолокно. Базальтовое волокно имеет развитую кластерную поверхность и обладает хорошими сорбционными свойствами [10]. В то же время гигроскопические свойства базальтового волокна в 6–8 раз ниже, чем у стекловолокна. Это качество, безусловно, очень важно для такой отрасли, как судостроение. Базальтовые волокна, по сравнению со стеклянными волокнами, имеют гораздо более широкий диапазон рабочих температур. Несмотря на то, что БНВ значительно вытеснил стекловолокно, его не следует рассматривать как прямого конкурента. Каждый из этих материалов имеет свою собственную область применения. Кроме того, идея их гибридного использования очень привлекательна.

Вышеупомянутые качества базальта и базальтокомпозитов позволяют говорить о хороших перспективах их применения в медицине. В первую очередь в области систем внешней фиксации при переломах костей и травмах. Базальтовые волокна используются при разработке высокоэффективных, гибких и недорогих протезов [11]. Его использование при разработке промышленных экзоскелетов также было бы разумным. Имеется успешный опыт применения базальта в стоматологии [12]. Сплавы титана и хрома с использованием базальта являются довольно распространенными материалами для эндопротезирования тазобедренного и коленного суставов. Между тем, требуемая усталостная прочность и совместимость поверхности все еще являются предметом исследований.

Привлекают внимание многочисленные активные попытки исследователей улучшить определенные характеристики материала путем введения нанотрубок в связующее, гамма-облучения, измельчения волокон, а также использования различных составов самого связующего [13–19]. Например, в [17] эффект модификации исследуемого материала достигается с помощью микроволнового излучения и введения в материал углеродных нанотрубок. В [18] в качестве наполнителя используется измельченная охра. В данной работе модификация осуществляется путем обработки материала потоками гамма-излучения в различных дозах. Целью такой модификации обычно является достижение высокого уровня адгезии между волокнами и полимерной матрицей. В этом случае свойства наполнителя (базальтового волокна) полностью реализуются.

Разработка гибридных полимерных материалов представляется весьма перспективной [20, 21]. Например, комбинация углеродных нитей и базальтовых волокон позволяет получить прочностные характеристики на 60% выше, чем у стекловолокна. Кроме того, такая гибридизация повышает водостойкость на 70% и значительно снижает стоимость материала [22].

Целью данного исследования является изучение влияния дозы гамма-излучения на механизмы молекулярной деструкции и межмолекулярного сшивания, приводящие к изменениям механических свойств и структуры базальтового композита. Эта работа является продолжением ранее выполненных работ по изучению механических характеристик модифицированных базальтовых композитов [22, 23]. В настоящем исследовании предпринята попытка обосновать физическое влияние гамма-облучения на механические свойства базальтовых композитов.

В научной литературе существуют две точки зрения на этот вопрос. Первый взгляд (который можно условно назвать “структурным”) предполагает, что процесс “сшивания” и формирования новой структуры, характеризующейся новыми механическими свойствами, происходит вследствие воздействия гамма-квантов на материал [24]. В то же время процесс “сшивания” сопровождается процессом разрушения межмолекулярных связей (“destruction”). По мере увеличения поглощенной дозы облучения начинает преобладать процесс деструкции связей, и материал постепенно разрушается. Как показали эксперименты авторов [22, 23], заметная деградация исследуемого базальтового композита очевидна при дозах облучения выше 15–20 Мрад. Вторая точка зрения (условно ее можно назвать “энергетической”) заключается в том, что благодаря воздействию концентрированного потока гамма-квантов в материал “закачивается” дополнительная энергия, позволяющая продолжить процесс структурирования материала, что также приводит к изменению механических свойств. По мнению авторов, обе точки зрения могут быть использованы для обоснования влияния гамма-облучения на свойства материала. Однако только дополнительные исследования и хорошо обоснованные гипотезы позволят полностью понять и объяснить физическую природу этого явления.

Следует отметить, что для изучения структуры материала используются различные методы. В частности, в работе [25] сканирующий электронный микроскоп (СЭМ) использовался для изучения структуры полимерного композитного материала после его модификации путем введения углеродных нанотрубок и обработки высокочастотным излучением. Однако применение этого метода требует высокого качества поверхности образцов и удобно для материала, который является электропроводящим. Поэтому в данной работе для оценки уровня межмолекулярных связей был использован метод инфракрасной (ИК) спектроскопии. Метод ИК-спектроскопии успешно использовался во многих исследованиях. Например, в работах [26, 27] применение спектроскопии позволило качественно оценить появление новых структурных связей при радиационном воздействии на

Таблица 1. Основные характеристики базальтового ровинга

№	Наименование показателей	Требование NTD	Результат теста
1	Диаметр элементарного волокна, мкм	13 ± 0.5	13.21
2	Линейная плотность, текс	1200 ± 60	1214
3	Удельная разрывная нагрузка, мН/текс	Не менее 650	715
4	Содержание веществ, удаляемых при прокаливании, %	Не менее 0.4	0.5
5	Влажность, %	Не более 0.1	0.01

исследуемый материал. В настоящей работе ИК-спектрометрия используется для изучения структуры облученного базальтового композита в целом.

2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ИССЛЕДОВАНИЯ

Необходимо учитывать, что свойства базальтового волокна в значительной степени зависят от его химического состава, который варьируется от месторождения к месторождению. Например, предел прочности при растяжении базальтового непрерывного волокна находится в довольно широком диапазоне 3000–5160 МПа, а модуль упругости колеблется от 79 до 93 ГПа [2]. В настоящих исследованиях для изготовления композитных образцов использовался ровинг НРБ13-1200-КВ-12 (производитель – компания “Каменный век”). Характеристики волокна приведены в табл. 1.

Связующее ЭДТ-10П использовалось в качестве полимерной матрицы для производства базальтового композита. Связующее имеет следующий состав: 100 частей смолы КДА (эпоксидно-диановая смола, модифицированная алифатической смолой, динамическая вязкость 4.5 при 25°C); 10 частей ТЕАТ-1 (триэтаноламинетитанат, $(C_6H_{12}O_3N)4Ti_3$, условная вязкость 60–200 с, при 50°C); 2 части продукта АДЕ-3 (диэтиламинометилтриэтоксисилан, активный отвердитель кремнийорганических и органических смол, $(C_2H_5)_2NCH_2-Si(OC_2H_5)_3$).

Для экспериментальных исследований были изготовлены кольцеобразные образцы, как показано на рис. 1. Внутренний диаметр образцов составлял 150 мм. Поперечное сечение колец имело прямоугольную форму: толщина и ширина составляли 4 и 10 мм соответственно. Измерения указанных размеров образцов проводились с точностью 0.01 мм. Визуальный осмотр образцов не выявил никаких дефектов. Некоторые незначительные изменения геометрических параметров, возникшие в процессе изготовления, были учтены при расчете напряжений.

Перед механическими испытаниями образцы были разделены на четыре группы. В первую группу вошли образцы, которые не подвергались процедуре гамма-облучения. Три последующие группы бы-

ли облучены дозами 5, 10, 15 Мрад соответственно. Готовые образцы базальтового композита облучали гамма-квантами в открытой атмосфере. Были использованы источники ионизирующего излучения Co^{60} . Средняя квантовая энергия этого излучения составляет 1.25 Мэв. Время воздействия, безусловно, зависело от дозы и составляло около 14 дней для дозы 15 Мрад. Небольшой размер образцов позволяет говорить о том, что облучение было равномерным. Чтобы стабилизировать состояние материала, механические испытания образцов были проведены через три месяца после облучения. Образцы хранились в нормальных условиях при комнатной температуре. Исследование включало испытания для определения упругих характеристик образцов и прочности на растяжение.

Кольцевые образцы при квазистатическом растяжении испытывались в соответствии с ГОСТ 25.603-82 и требований международного стандарта ISO/TTA 5:2007 Code of practice for creep/fatigue testing of cracked components с использованием электромеханической испытательной системы Instron 5882 (± 100 Кн) и навесного экстензометра Epsilon, показанных на рис. 2.

Образец закреплялся в захватах испытательной машины, после чего устанавливался навесной датчик деформаций (база измерения – 10 мм).



Рис. 1. Образец кольца из базальтового композитного материала.



Рис. 2. Образец в захватах испытательной машины.

Скорость нагружения в экспериментах составляла 2 мм/мин, образец нагружался до разрушения. На рис. 2 изображен образец в захватах испытательной машины с датчиком деформирования.

Исследования ИК-спектра поверхности образцов из базальтокомпозита было проведено в диапазоне $4000\text{--}400\text{ см}^{-1}$ с использованием ИК-Фурье-спектрометра Nicolet 380 FT-IR. Также была использована приставка Smart Diffuse Reflectance, позволяющая анализировать сильно

рассеивающие свет твердые вещества. ИК-спектры были сняты методом нарушенного полного внутреннего отражения (НПВО). Метод НПВО позволяет получать достаточно интенсивные сигналы в области низких частот. В нашем случае они представляют наибольший интерес. Образцы для ИК-спектрометрии были изготовлены из одного из колец. Оно было разрезано на фрагменты определенного размера (см. рис. 3а) с последующим гамма-облучением совместно с образцами для механических испытаний. Для обеспечения требуемого качества поверхности, производилась заливка материала эпоксидным связующим и тонкая шлифовка необходимой области (см. рис. 3б).

Поскольку базальт представляет собой комбинацию окислов различных металлов, их присутствие на поверхности материала было подтверждено проведением EDS-картирования с помощью растрового электронного микроскопа FEI Quanta 650 FEG. Зафиксированный элементный состав представлен в табл. 2.

Таким образом, в составе исследуемого базальтокомпозита присутствуют окислы кремния и окислы металлов: алюминия, железа, натрия, кальция, титана, калия и магния. Следует отметить, что высокий уровень содержания SiO_2 обеспечивает хороший уровень гибкости и химическую стабильность базальтового волокна. Окись алюминия Al_2O_3 — улучшает термическую стойкость, а окислы CaO , MgO , TiO_2 поддерживают на высоком уровне параметры водо- и коррозионной стойкости [28].

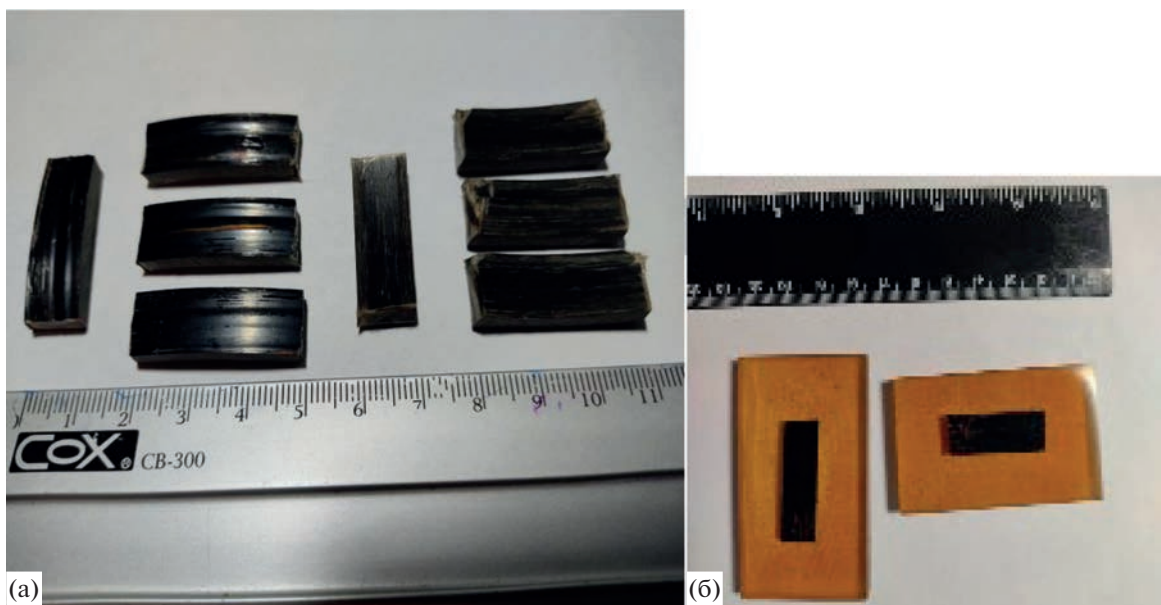


Рис. 3. Образцы, подготовленные для ИК-спектрометрии.

3. РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЙ И ОБСУЖДЕНИЕ

По результатам испытаний были получены диаграммы нагружения (характерные диаграммы приведены на рис. 4), из которых были определены модули упругости и пределы прочности. Из рис. 4 видно, что после облучения происходит снижение предельной нагрузки при одновременном повышении модуля упругости.

Вычисленные и усредненные по группам образцов механические характеристики приведены в табл. 3.

Из приведенных результатов механических испытаний видно, что с увеличением дозы гамма-облучения материал становится более хрупким, а модуль упругости возрастает. Для полноты информации отметим, что удлинение на разрыв для всех испытанных образцов не превышало 1%.

На рис. 5. приведена ИК-спектрограмма для одного из образцов с радиационным воздействием в 10 Мрад. В целях идентификации межатомных связей с соответствующими частотами колебаний, была проведена процедура сглаживания по 25 точкам. Несложно заметить, что спектрограмма не содержит острых пиков в соседстве с горизонтальными участками. Таким образом, существенного искажения информации и потери определенной репрезентативности спектра не наблюдается. Вместе с тем “шумовая” информация заметно фильтруется, а все локальные максимумы и минимумы (отмечены на рис. 5) сохраняются.

Известно, что область спектра от 4000 до 2500 см^{-1} связана с валентными колебаниями гидроксильных (3300 см^{-1}) и аминных (3335 см^{-1}) групп [29, 30]. Полоса поглощения 2958 см^{-1} соответствует асимметричным валентным колебаниям CH_3 -группы, 2923 и 2854 см^{-1} — асимметричным и симметричным колебаниям CH_2 соответственно; 3037 см^{-1} — полоса ароматических протонов C—H, имеющих гибридизацию по типу sp^2 . Электронная гибридизация по типу sp^3 для связей C—H вызывает поглощение в частотах 2950–2850 см^{-1} . В области от 2500 до 1500 см^{-1} отмечаются частоты колебаний атомов с кратными валентными связями C=C, C=O, C=N. Ароматическое кольцо проявляет себя в виде двух пиков в точках близких к значениям 1600 и 1500 см^{-1} .

Следует отметить, что высокочастотные значения в спектре поглощения в данном случае связаны главным образом с молекулами эпоксидного связующего. Низкочастотную область волновых чисел от 1500 до 500 см^{-1} , в ИК-спектрометрии принято называть областью “отпечатков пальцев” [17]. Именно в этой области проявляют себя молекулы, составляющие базальтовое волокно.

Таблица 2. Элементный состав окислов базальтоком-позита

Элемент	Вес, %	Атомный вес, %
O	52.12	66.47
Na	3.04	2.7
Mg	2.85	2.39
Al	10.01	7.57
Si	23.39	17
K	0.8	0.42
Ca	3.94	2
Ti	0.74	0.32
Fe	3.1	1.13

Благодаря валентным колебаниям, свои “следы” в этой области также оставляют связи: C—C, C—N, C—O, N—O. Частоты деформационных колебаний в этой части спектра характерны и для связей C—H, N—H, O—H, а также для силоксанов и аминных групп. В области 1020–970 см^{-1} обычно проявляются оксиды, у которых один атом металла связан с более чем одним атомом кислорода. Оксиды металлов группы Me=O имеют волновые числа абсорбции в диапазоне 1100–825 см^{-1} . Валентные колебания Fe—O отражаются волновыми числами 460, 568 см^{-1} , а деформационные — 1170, 1300, 410 см^{-1} . Колебания связей Al—O обнаруживаются рядом волновых чисел: 559, 517, 451 и 422 см^{-1} .

Напомним, что молекулярная связь Si—O максимально представлена в базальте. Соответственно, ее валентные колебания имеют сильную полосу абсорбции в диапазоне 1100–1000 см^{-1} , а деформационные колебания проявляются в области — 460—

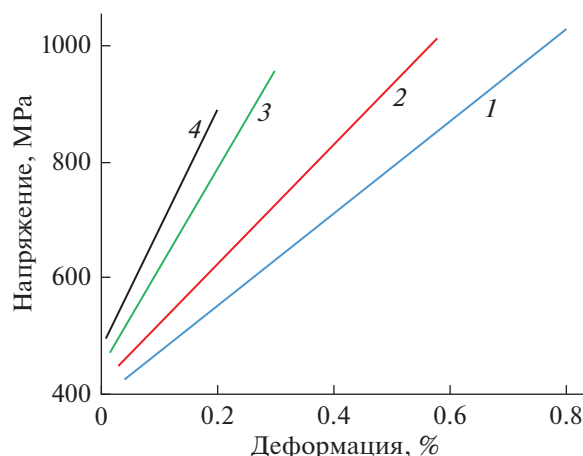


Рис. 4. Графики напряженно-деформированного состояния для образцов, облученных дозами: 0 (1), 5 (2), 10 (3), 15 (4) Мрад.

Таблица 3. Результаты механических испытаний образцов

Доза (Мрад)	Максимальная нагрузка, Кн	Напряжение растяжения, МПа	Модуль упругости, ГПа
0	93.16	1034.5	81.65
5	87.35	1012.7	86.90
10	83.39	977.8	103.25
15	81.67	928.4	104.35

430 см^{-1} . Частота колебаний, соответствующая волновому числу 601 см^{-1} , указывает на наличие связи Ti—O. Металлические связи (Me—O) могут также обнаруживаться и в области волновых чисел 700–590 см^{-1} . Полоса поглощения в диапазоне 1490–1420 см^{-1} вероятно относится к поглощению, характерному для молекулы Mg—O. Необходимо заметить, что в диапазоне волновых чисел 1270–500 см^{-1} присутствует интенсивная полоса, характеризующая колебания эпиксидного кольца, поэтому однозначно выделить индивидуальные полосы, характерные для оксидов металлов, не всегда представляется возможным.

Результаты ИК-спектроскопии, отражающие изменение спектра при гамма-облучении, показаны на рис. 6.

Как видно из рис. 6, интенсивность поглощения почти всюду увеличивается в соответствии с ростом дозы облучения, монотонно “поднимая” график в рассматриваемом частотном диапазоне. Исключением является область в точке минимума — 1250 см^{-1} . Сохранение общего характера ИК-спектров в высокочастотной области вероятно связано с продолжением реакции полимеризации в процессе облучения.

В низкочастотной области радикалы, обладающие определенной подвижностью и созданные радиационным воздействием, вступают в новые химические связи. Значительный рост поглощения в области 1000 см^{-1} наиболее вероятно связан с образованием органо-силикатных соединений —C—O—Si— (волновое число 1072 см^{-1}). По мне-

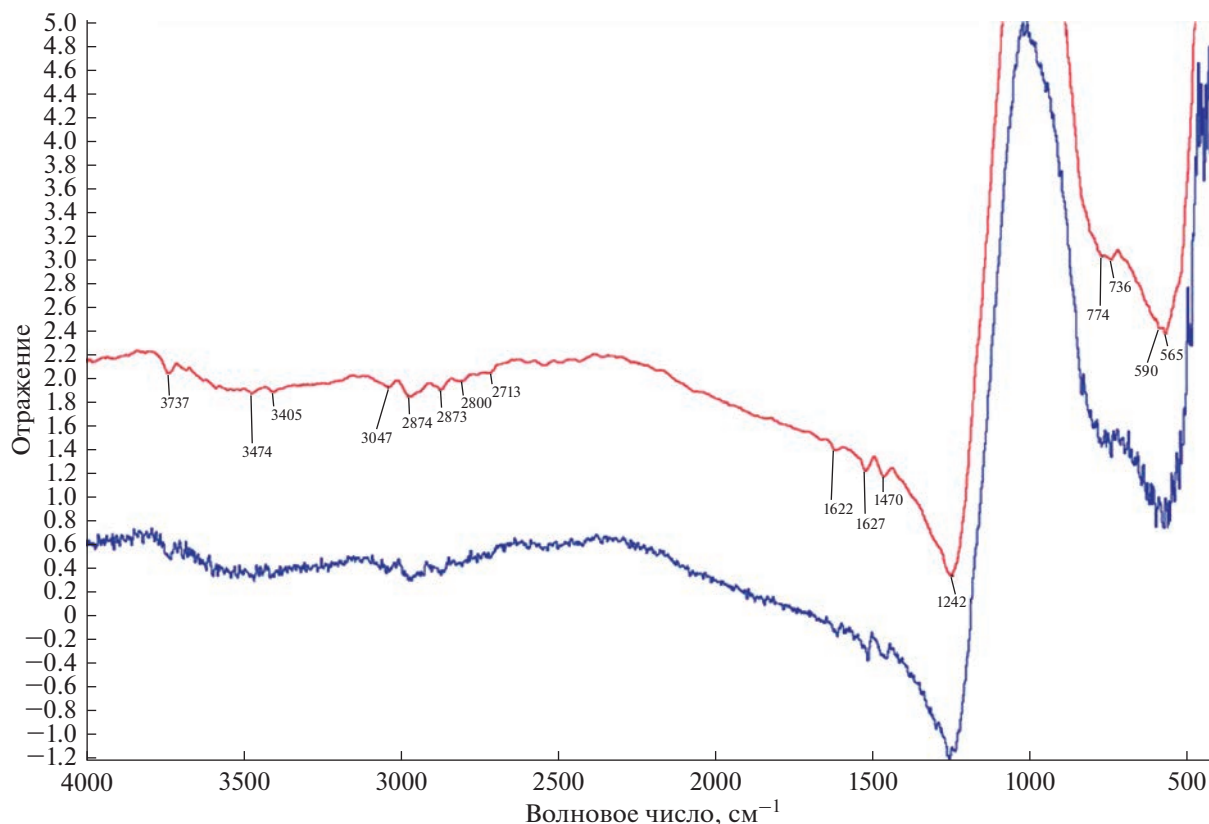


Рис. 5. Сглаживание ИК-спектра (синий — до сглаживания, красный — после).

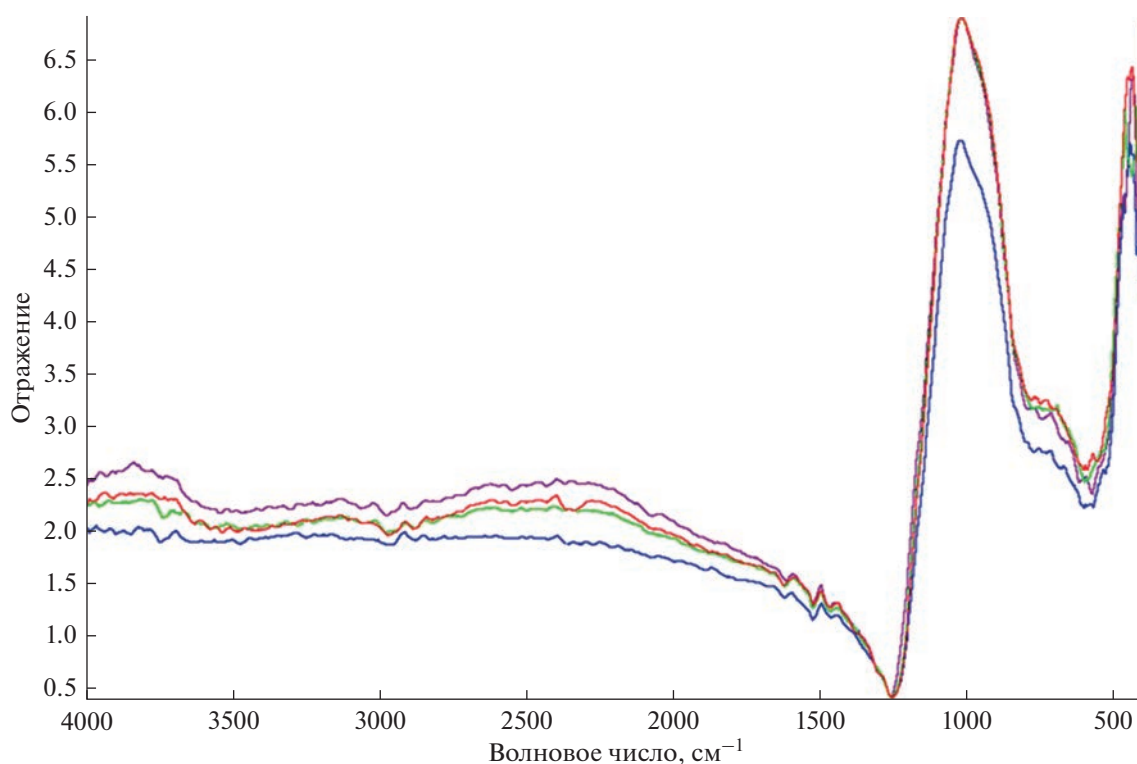


Рис. 6. ИК-спектры образцов при различных дозах облучения (синий — до облучения, зеленый — 5 Мрад, красный — 10 Мрад, коричневый — 15 Мрад).

нию авторов, это связано с тем, что силикатная группа базальта является наиболее распространенной и активной, а связь С—Н в эпоксидном связующем достаточно легко разрывается в процессе радиационного облучения. Таким образом формируется трехмерные структуры с химически встроенным базальтовым наполнителем. Вполне допустимо и образование алюмосиликатного соединения Si—O—Al, имеющего частоты деформационных колебаний — 535, 678 см⁻¹. Формирование молекулярного каркаса весьма динамично протекает в самом начале процесса облучения (до 5 Мрад). При достижении дозы в 15 Мрад происходит уменьшение интенсивности абсорбции в области волновых чисел 800–400 см⁻¹, характерной для деформационных колебаний алюмокремний-кислородного каркаса. Разумным является предположение о преобладании процесса деструкции. Эта стадия процесса облучения связана с исчерпанием в материале молекулярных радикалов, имеющих необходимую для вступления в химические связи степень подвижности. Появляющиеся в результате деструкции фрагменты молекул в подавляющем большинстве слишком громоздки и поэтому малоподвижны.

Как уже отмечалось, радиационная инициация процессов сшивки связана с образованием новых межмолекулярных связей. Формирование

пространственной сетки подобных связей с плотностью n_c (размерность — моль/см³) приводит к изменению макроскопических свойств материала. В частности, происходит заметное изменение модуля упругости исследуемого материала. Для оценки этих изменений можно воспользоваться известным соотношением [31], полученным в рамках классической теории высокой эластичности для условного напряжения σ :

$$\sigma = n_c P T (\lambda - 1/\lambda^2),$$

где T — температура, R — универсальная газовая постоянная, λ — мера деформации, $\lambda = L/L_0 = (\Delta L + L_0)/L_0 = 1 + \epsilon$.

Поскольку деформации в рассматриваемом случае ограничены уровнем 1.0–1.5% и $(1 + \epsilon)^2 \approx 1$, тогда $(\lambda - 1/\lambda^2) = (1 + \epsilon - 1/(1 + \epsilon)^2) \approx \epsilon$. Предполагая, что зависимость напряжений и деформаций линейна, можно записать равенство

$$\sigma = E\epsilon = n_c R T \epsilon.$$

Таким образом, оценка модуля упругости будет следующей: $E = n_c P T$. Соответственно, плотность сетки: $n_c = E/(RT)$.

Предполагая, что температура постоянна, нетрудно получить ожидаемое изменение плотности сетки в материале при различных дозах облу-

чения. Сравнивая модуль упругости базальтового композита, облученного дозой 15 Мрад, с начальным значением модуля (до облучения материала), получаем оценку плотности сетки:

$$n_c(15) = n_c(0)E(15)/E(0).$$

Таким образом, для приведенных в табл. 3 значений модулей упругости следует ожидать увеличения плотности сетки межмолекулярных связей: $n_c(15) = 1.28n_c(0)$. Очень важно отметить, что характер оценки исключительно интегральный, т.е. по совокупности всех частот ИК-спектра. При этом в локальных частях спектра могут присутствовать как участки межмолекулярной сшивки, так и участки деструкции. Из результатов, приведенных на рис. 6, видно, что интенсивность поглощения после радиационного воздействия в исследованном интервале доз в среднем повысилась примерно на 25%. Это подтверждает предположение, что основной эффект радиационной модификации композита, связанный с повышением упругих свойств материала, объясняется появлением новых межмолекулярных связей [32, 33].

4. ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В результате проведенного исследования механических свойств кольцевых образцов, изготовленных из базальтокомпозита и обработанных различными дозами гамма-облучения было установлено.

С увеличением дозы облучения значения предела прочности на разрыв исследованного материала имеют тенденцию к падению, а значения модуля упругости растут.

Сохранение общего характера ИК-спектров в высокочастотной области вероятно связано с продолжением реакции полимеризации в связующем материале в процессе облучения.

Анализ ИК-спектра базальтокомпозита выявил особенности воздействия излучения на материал. Обнаружено, что при малых дозах облучения наблюдается рост числа межмолекулярных связей как в высокочастотной, так и низкочастотной областях спектра. Однако при достижении дозы облучения в 15 Мрад отмечается снижение числа связей в низкочастотном диапазоне спектра, что, на взгляд авторов, соответствует деструкции алюмо-кремниево-кислородного и органо-силикатного каркасов.

Основной причиной, по которой деструктивные процессы становятся преобладающими при высоких дозах облучения, по нашему мнению, является исчерпание числа подвижных радикалов в облучаемом материале.

Использование макропоказателей материала (модулей упругости) и соотношений теории вы-

сокой эластичности позволяет удовлетворительно оценивать средний уровень возникающих межмолекулярных связей.

Таким образом, можно констатировать, что гамма-облучение базальтокомпозита дозами не более 15 Мрад приводит к получению более “жесткого” материала с повышенными упругими характеристиками. При достижении дозы облучения 15 Мрад начинается интенсивный процесс деструкции межмолекулярных связей, что приводит к резкому снижению прочностных свойств базальтокомпозита.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность кандидату химических наук С.А. Астафьевой (ИХТТ УрО РАН) за плодотворное обсуждение результатов исследований и участие в ряде экспериментов.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Это исследование было проведено при финансовой поддержке Министерства науки и высшего образования Российской Федерации в рамках программы деятельности Пермского научно-образовательного центра “Рациональное недропользование” и проекта Международной исследовательской группы (С-26/591).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Оснос М.С., Оснос С.П.* Базальтовые непрерывные волокна — основа для создания нового промышленного производства и широкого применения армирующих и композиционных материалов // Составной мир. 2019. № 1. С. 58–65.
2. *Оснос С.П., Рожков А.И., Федотов А.А.* Базальтовые непрерывные волокна: характеристики и преимущества. Сырье, технологии и оборудование. Создание фабрик и материалы // Составной мир. 2022. № 2. С. 18–27.
3. *Dhand V., Mittal G., Rhee K.Y., Park S.J., Hui D.* A short review on basalt fiber reinforced polymer composites // Compos Part B Eng. 2015. № 73. P. 166–180.
4. *Szabo P.J., Reti T., Czigany T.* Investigation of Basalt Fiber Reinforced Polyamide Composites // Materials science Forum. 2008. V. 589. P. 7–12.
5. *Dorigato A., Pegoretti A.* Fatigue resistance of basalt fibers-reinforced laminates // J. Compos Mater. 2012. V. 46. № 15. P. 1773–1785.
6. *Liu H., Yu Y., Liu Y., Zhang M., Li L., Ma L., Sun Y., Wang W.* A review on basalt fiber composites and their applications in clean energy sector and power grids // Polymers. 2022. V. 14. P. 2376.
7. *Liu Y., Zhang M., Liu H., Tian L., Liu J., Fu C., Fu X.* Properties of basalt fiber core rods and their application in composite cross arms of a power distribution network // Polymers. 2022. V. 14. P. 2443.
8. *Yan L., Chu F., Tuo W., Zhao X., Wang Y., Zhang P., Gao Y.* Review of research on basalt fibers and basalt fiber-rein-

- forced composites in China (I): Physicochemical and mechanical properties // *Polymers and Polymer Composites*. 2021. V. 29. № 9. P. 1612–1624.
9. Fitzgerald A., Pround W., Kandemir A., Murphy R.J., Jesson D.A., Trask R.S., Hamerton I., Longana M.L. A life cycle engineering perspective on biocomposites as a solution for a sustainable recovery // *Sustainability*. 2021. V. 13. № 3. P. 1160.
10. Чувашов Ю., Яценко О., Дидука И., Гулик В. Исследование состояния поверхности волокон из базальтоподобных пород для расширенного промышленного применения // *Журнал о натуральных волокнах*. 2020. Т. 19. № 8.
11. Baptista R., Marat-Mendes R., Fortes C., Gil R., Queiroga B. Comparison of mechanical behavior of basalt and carbon fiber reinforced composites applied to a prosthesis device // 6th Congresso Nacional De Biomechanica. Monte Real, Leiria, Portugal, 6–7 de fevereiro. 2015. P. 1–6.
12. Karavaeva E.M., Rogozhnikov G.I., Nyashin Y.I., Nikitin V.N. Biomechanical modelling of application of splinting fiber on the basis of basalt in the treatment of patients with parodontal diseases // *Russian Journal of Biomechanics*. 2015. V. 19. № 1. P. 106–115.
13. Охлопкова А.А., Васильев С.В., Гоголева О.В. Исследование влияния базальтового волокна на физико-механические и триботехнические характеристики композитов на основе политетрафторэтилена // *Арктика. 21 век. Технические науки*. 2014. Т. 1. № 2. С. 11–19.
14. Старовойтова И.А., Зыкова Е.С., Сулейманов А.М. и др. Исследование физико-механических характеристик наномодифицированного базальтового ровинга и композитного материала на его основе // *Известия КГУАЭ*. 2016. № 3. С. 217–222.
15. Ефанова В.В. ИК-спектроскопическое исследование взаимодействия полимерной матрицы с поверхностью активированной базальтовой окалины // *Украинский химический журнал*. 2000. Т. 66. № 3. С. 59–62.
16. Арзамасцев С.В., Артеменко С.Е., Павлов В.В. Структура и свойства базальтопластика на основе полиамида-6 // *Пластмассы*. 2011. № 5. С. 60–64.
17. Shcherbakov A., Mostovoy A., Bekeslev A., Burmistrov I., Arzamastsev S., Lopukhova M. Effect of microwave irradiation at different stages of manufacturing unsaturated polyester nanocomposite // *Polymers*. 2022. V. 14. № 21. P. 4594.
18. Bekeslev A., Mostovoy A., Tastanova L., Kadykova Y., Kalganova S., Lopukhova M. Reinforcement of Epoxy Composites with Application of Finely-ground Ochre and Electrophysical Method of the Composition Modification // *Polymers*. 2020. V. 12. № 7. P. 1437.
19. El-Hadi Z.A. Gamma Ray Interaction with Some High-Lead Glasses Containing Chromium Ions // *J. of Solid State Chemistry*. 2002. V. 163. № 2. P. 351–363.
20. Артеменко С.Е., Кадыков Ю.А. Модификация базальтопластиков гибридацией базальтовых нитей с неорганическим наполнителем // *Пластмассы*. 2009. № 1. С. 11–13.
21. Кудинов В.В., Корнеева Н.В., Крылов И.К. и др. Гибридные полимерные композиционные материалы // *Физика и химия обработки материалов*. 2008. № 2. С. 32–37.
22. Makarevich Yu.L., Oniskiv V.D., Stolbov V.Yu. Effect of modification on strength properties functional composites // *Lecture Notes in Networks and Systems*. 2022. V. 315. P. 464–470.
23. Makarevich Yu.L., Oniskiv V.D., Stolbov V.Yu. and Gitman I. Effect of Gamma Irradiation on Strength Properties of Basalt Composites // *Mechanics of Composite Materials*. 2022. V. 58. № 1. P. 43–55.
24. Скрозников С.В., Зеленцова Н.С., Лямкина Д.Э. и др. Особенности структурных и механических свойств радиационно-сшитого полиэтилена для изоляции кабелей // *Достижения в области химии и химической технологии*. 2010. Т. 24. № 3. С. 77–81.
25. Al-Harhi M.A. Influence of applying microwave radiation on the LDPE/MWCNTs nanocomposite // *Polymer Composites*. 2014. V. 35. № 10. P. 2036–2042.
26. Mussaeva M.A., Ibragimova E.M. Electron microscopy and elemental composition of the near-surface layer of electron-irradiated LiF crystals // *Tech. Phys. Lett.* 2019. V. 45. № 2. P. 155–158.
27. Ibragimova E.M., Salakhitdinov A.N., Salakhitdinova M.K., Yusupov A.A. Effect of Gamma Radiation on Absorption of Light in Potassium-Aluminoborate Glasses with Additions of Iron Oxide // *Journal of Applied Spectroscopy*. 2018. V. 85. № 2. P. 255–260.
28. Singha K. A short review on basalt fiber // *Int J Text Sci*. 2012. V. 1. № 4. P. 19–28.
29. Mayo D.W., Miller F.A., Hannah R.W. Course notes on the interpretation of infrared and raman spectra. New Jersey: John Wiley & Sons. 2003.
30. Накамото К. ИК- и рамановские спектры неорганических и координационных соединений. М: Мир, 1991.
31. Аскадский А.А., Матвеев Ю.И. Химическая структура и физические свойства полимеров. М.: Химия. 1983.
32. Нуруллаев Э.М., Онискив В.Д. Механические характеристики композиционного материала на основе гамма-облученных низкомолекулярных каучуков // *Химия высоких энергий*. 2021. Т. 55. № 2. С. 150–154.
33. Нуруллаев Э.М., Онискив В.Д., Астафьева С.А., Лебедева Е.А. Влияние гамма-излучения на механические и структурные характеристики АБС-пластика на основе высокомолекулярного технического полимера акрилонитрилбутадиенстирола // *Химия высоких энергий*. 2022. Т. 56. № 6. С. 439–444.

УДК 541(64+15)

ИССЛЕДОВАНИЯ ВЛИЯНИЯ ГАММА-ИЗЛУЧЕНИЯ НА МОЛЕКУЛЯРНУЮ СТРУКТУРУ И ГИДРОФОБНЫЕ СВОЙСТВА ТЕЛОМЕРНЫХ ПОКРЫТИЙ СТЕКЛОТКАНИ

© 2023 г. Г. А. Кичигина^а, *, П. П. Куш^а, Д. П. Кирюхин^а, Е. Н. Кабачков^а, Ю. М. Шульга^а

^а ФГБУН Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, просп. Академика Семенова, 1, Черноголовка, Московская обл., 142432 Россия

*E-mail: kga@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 04.05.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Покрытия алюмоборосиликатной ткани были получены путем осаждения из растворов радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена. Полученные покрытия охарактеризованы методом ИК-спектроскопии. Методом “сидячей” капли установлено, что поверхность покрытий является гидрофобной с углами смачивания водой 140°. Проведены ИК-спектроскопические исследования влияния гамма-излучения на молекулярную структуру покрытий. Показано, что в результате облучения исследуемых образцов на воздухе происходит образование СООН-концевых групп, что ухудшает гидрофобность образцов. Облучение в вакууме не влияет на гидрофобные свойства теломерных покрытий.

Ключевые слова: гамма-излучение, теломеры тетрафторэтилена, гидрофобность, алюмоборосиликатная стеклоткань, ИК-спектроскопия

DOI: 10.31857/S0023119323050042, EDN: MVCSCB

Гидрофобные фторопластовые ленточки, представляющие из себя стеклоткань, пропитанную суспензией порошков фторопласта 4Д или тефлона, обладают уникальными комплексными свойствами, объединяющими в себе преимущества тефлонового полотна и стеклоткани. Благодаря полученным свойствам тефлоновая ленточка применяется в различных областях промышленности, в том числе в экстремальных условиях [1]. В связи с этим актуален вопрос о влиянии радиации на гидрофобные свойства покрытия стеклоткани. Радиационной стойкости политетрафторэтилена (ПТФЭ) посвящено большое количество работ и показано, что использование ПТФЭ и композитов на его основе в изделиях специальной техники, работающих в условиях воздействия радиации, ограничено его чрезвычайно низкой радиационной стойкостью [2–5]. Под действием радиации уже при относительно низких поглощенных дозах наблюдается деструкция и значительное снижение механической прочности ПТФЭ, а также изменение структуры полимера [4, 5].

В работах [6–11] в качестве гидрофобизаторов для получения фторсодержащих гидрофобных покрытий различных материалов использованы растворы радиационно-синтезированных теломеров тетрафторэтилена (ТФЭ) в растворителях с

общей формулой $R_1(C_2F_4)_nR_2$, где R_1 и R_2 – фрагменты молекул растворителя, n – длина цепи. Получены покрытия различных материалов из теломеров с высокой степенью гидрофобности, краевые углы смачивания достигают 140°. Содержание фторполимера в гидрофобном материале не превышает 5–10 мас. %. Концевые группы теломеров ТФЭ, содержащие такие элементы как кислород и водород, снижают гидрофобность теломера, особенно при их высокой концентрации, т.е. при малой длине цепи. При получении гидрофобных покрытий различных материалов с использованием ряда теломеров ТФЭ было показано, что значение краевого угла смачивания существенно зависит от состава концевых групп теломера, минимальные краевые углы наблюдаются при использовании теломеров ТФЭ с гидроксильными концевыми группами.

Цель данной работы – изучение влияния гамма-излучения на гидрофобные свойства и молекулярную структуру фторсодержащих покрытий стеклоткани, полученных из растворов теломеров ТФЭ, радиационно-синтезированных в различных растворителях.

МЕТОДИКА ЭКСПЕРИМЕНТА

Для нанесения покрытий применялись радиационно-синтезированные теломеры тетрафтор-

этилена в ацетоне, пентафторхлорбензоле и смеси растворителей трифтортрихлорэтан + аммиак, трифтортрихлорэтан + этанол. Для их синтеза использованы тетрафторэтилен (C_2F_4 , ТФЭ), трифтортрихлорэтан ($C_2F_3Cl_3$, фреон 113) производства ООО “Завод полимеров Кирово-Чепецкого химического комбината”, ацетон (C_3H_6O), пентафторхлорбензол (C_6F_5Cl , ПФХБ), этанол (C_2H_5OH) и газообразный аммиак (NH_3). Газообразный ТФЭ, содержащий 0.02% примесей, и растворители (марка ХЧ) специальной очистке не подвергались. Радиационная теломеризация проводилась в запаянных стеклянных ампулах. Образцы готовились по стандартной методике: в стеклянную ампулу (объем ~ 50 мл) помещали определенное количество растворителя, освобождали от растворенного воздуха и при 77К намораживали необходимое количество ТФЭ, ампулу запаивали. В опытах с добавлением аммиака намораживался аммиак и ТФЭ. Систему перемешивали при комнатной температуре и подвергали облучению γ -лучами ^{60}Co на УНУ “Гамматок-100”, мощность дозы облучения 3.2 Гр/с. Исходная концентрация ТФЭ в растворе ацетона составляла ~1.0 моль/л, ПФХБ — 0.6 моль/л, в смесях фреона 113 с этанолом и аммиаком — 0.45 моль/л. Концентрация этанола в смеси — 0.08 моль/л, аммиака — 0.17 моль/л. Концентрацию полученных растворов теломеров определяли гравиметрически после удаления растворителя из реакционной смеси. Ошибка измерений не превышала $\pm 0.5\%$.

В качестве образцов стеклоткани использовали стандартную алюмоборосиликатную стеклоткань с простейшим тканым переплетением (размер волокон и межволоконных полостей стеклоткани составляет ~10 мкм), размером 5×5 см. Стеклоткань была подвергнута стандартной обработке: прогрета при $450\text{--}470^\circ C$ для удаления технического замасливателя, отмыта водным раствором аммиака и высушена при $120^\circ C$. Нанесение растворов теломеров на образцы стеклоткани проводилось методом пропитки. Обработка образцов включала следующие операции: погружение образца в раствор теломера (30–40 с), сушка при $40^\circ C$ (20–40 мин) и прогрев при $150^\circ C$ (20 мин). Образцы с покрытием из теломеров ТФЭ/ПФХБ прогревались 20 мин при $200^\circ C$. Концентрация пропиточных растворов ~ 2.0–4.0 мас. %. Количество теломера, нанесенного на образец, контролировали гравиметрически. Содержание фторполимера в образцах с различными теломерами составляло ~5–10%.

ИК спектры нарушенного полного внутреннего отражения (ИК НПВО) образцов стеклоткани регистрировали при комнатной температуре в диапазоне $400\text{--}4000\text{ см}^{-1}$ на ИК–Фурье-спектрометре “Perkin Elmer Spectrum Two” с приставкой НПВО.

Для измерения угла смачивания θ поверхности водой проводился анализ контура сидящей капли на приборе OCA 20 (Data Physics Instruments GmbH, Фильдерштадт, Германия) при комнатной температуре. Результаты обрабатывались по методу Юнга-Лапласа с учетом физических свойств сидящей капли и криволинейной поверхности границы раздела жидкости в программном обеспечении модуля SCA 20 Data Physics Instruments.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

На первом этапе работы было изучено влияние γ -излучения на спектральные характеристики использованной алюмоборосиликатной стеклоткани, прошедшей предварительную обработку, описанную в методической части. В целом спектры необлученной и облученной ткани (рис. 1, кривые 1 и 2) идентичны, частоты колебаний всех основных полос поглощения сохраняются. Полосы поглощения малой интенсивности в высокочастотной области $2800\text{--}3200\text{ см}^{-1}$, вероятно, связаны с наличием остатков производственного замасливателя, который не полностью удален при предварительной обработке. Облучение стеклоткани дозой 600 кГр приводит к уменьшению относительной интенсивности полос 2921 и 2852 см^{-1} приблизительно на 10 и 20% соответственно. Интенсивность полос в области $500\text{--}1150\text{ см}^{-1}$ не меняется, т.е. влияние гамма-облучения на стеклоткань сводится к незначительному удалению следов замасливателя.

На рис. 2 приведены ИК-спектры необлученной и облученной стеклоткани с покрытием из теломеров ТФЭ/ацетон. ИК-спектры ПТФЭ и теломеров ТФЭ в ацетоне достаточно хорошо изучены [12], в целом они идентичны. В спектрах теломеров, помимо основных полос поглощения, присущих ПТФЭ, наблюдаются полосы поглощения концевых групп, являющихся фрагментами молекул ацетона. Наиболее интенсивные полосы валентных колебаний C–F тетрафторэтиленовой цепи регистрируются в области $1100\text{--}1300\text{ см}^{-1}$, а деформационных в области $500\text{--}700\text{ см}^{-1}$. Положение и относительная интенсивность основных полос поглощения (C–F) не меняется с изменением дозы облучения, т.е. облучение дозой до 600 кГр не оказывает влияния на спектральные характеристики полимерной цепи. Наиболее интенсивные полосы поглощения концевых групп, состоящих из фрагментов молекулы ацетона, регистрируются при 1729 см^{-1} (C=O) и 1370 см^{-1} (CH_3) (рис. 2, вставка а). Эти полосы незначительно отличаются по частоте от полос поглощения в чистом ацетоне, поскольку фрагменты молекул ацетона входят в состав теломера. С увеличением дозы гамма-облучения интенсивность этих полос поглощения падает (кривые 1–6, рис. 2а). Это означает, что наблюдается уменьшение количества концевых ацетоновых групп. На рис. 3а приведена зависи-

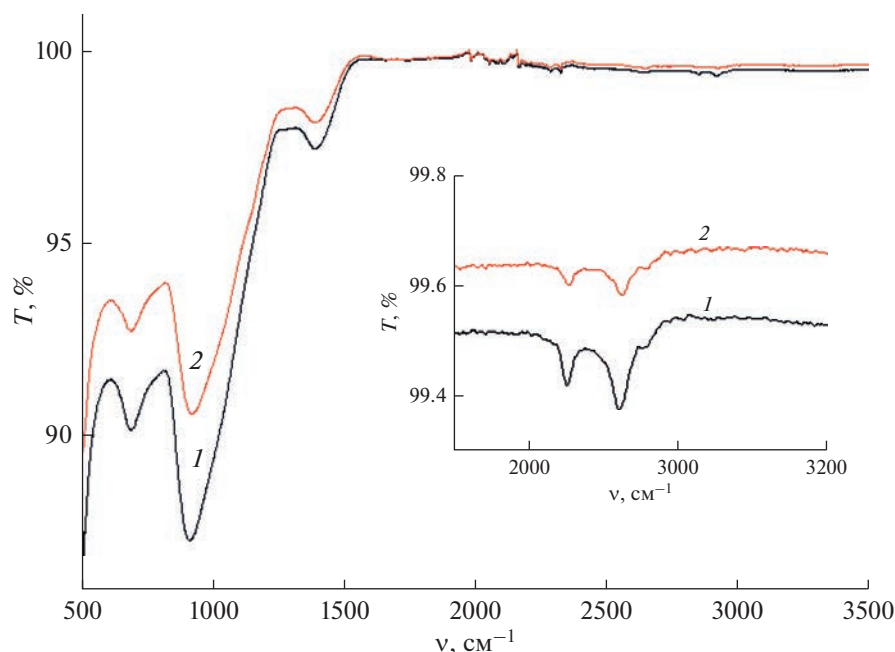


Рис. 1. ИК-спектры исходной (1) и облученной (2) стеклоткани. Доза γ -облучения 600 кГр.

мость относительной интенсивности полос 1729 (кривая 1) и 1370 см^{-1} (кривая 2) от дозы облучения. В качестве полос сравнения взяты полосы поглощения стеклоткани 718 и 1402 см^{-1} , интенсивность которых не меняется в процессе облучения (рис. 1). Однако в спектре облученных покрытий помимо уменьшения интенсивности ацетоновых полос наблюдается появление новой полосы с частотой 1779 см^{-1} (кривые 2–6, рис. 2а). Причем, очевидно, что ее интенсивность растет с увеличением дозы облучения (рис. 3б). В литературе неоднократно отмечалось появление новых полос поглощения в ИК-спектрах облученного ПТФЭ [13–15]. Анализ имеющихся литературных данных позволяет сделать, по крайней мере, два предположения относительно появления этой полосы. С одной стороны, в ИК-спектрах облученного ПТФЭ появляется полоса в области 1780 см^{-1} , которая, согласно квантово-химическим расчетам в спектрах цепочечных молекул C_nF_{2n} , характеризует колебания концевых групп $-\text{CF}=\text{CF}_2$, образующихся в результате радиолитического разложения [16]. С другой стороны, есть данные, что при облучении на воздухе, в присутствии кислорода и паров воды, происходит образование концевых групп COOH [17]. Сделанное отнесение подтверждается результатами квантово-химических расчетов модельных молекул $\text{C}_n\text{F}_{2n}\text{O}$ и исследованиями, проведенными в работе [18].

В нашем случае наличие полосы 1779 см^{-1} вызывает естественный вопрос о ее природе и влиянии на нее концевых групп теломеров. Связано ли ее появление с наличием кислородсодержащих ацетоновых концевых групп? Для проясне-

ния этого вопроса были получены покрытия стеклоткани из растворов других теломеров, в частности, полученных в ПФХБ с концевыми группами C_6F_5 , Cl и смесях растворителей $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3 + \text{NH}_3$ и $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_3 + \text{C}_2\text{H}_5\text{OH}$ с $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$, Cl , NH_2 и OH -группами. Образцы стеклоткани с покрытиями из этих теломеров были облучены дозой 600 кГр, при которой интенсивность полосы 1779 см^{-1} максимальна. В ИК-спектрах всех необлученных образцов (рис. 4б–г, кривые 1) не регистрируется полоса в области 1780 см^{-1} . Облучение же всех образцов дозой 600 кГр приводит к изменениям в их спектрах и появлению полосы с частотой 1775–1779 см^{-1} (рис. 4, кривые 2).

Мы не будем останавливаться на подробном анализе ИК-спектров покрытий из теломеров в указанных растворителях. Спектры их были изучены ранее и был доказан факт вхождения фрагментов молекул растворителей в состав теломеров в качестве концевых групп [19, 20]. Отметим лишь некоторые результаты. В спектрах теломеров ТФЭ/ПФХБ наиболее характерные полосы поглощения ароматических соединений регистрируются в области 1500–1600 см^{-1} , они соответствуют валентным колебаниям связи $\text{C}=\text{C}$ в бензольном кольце. В спектре теломера регистрируется полоса поглощения 1512 см^{-1} , которая соответствует этим колебаниям (рис. 4б, кривая 1). Кроме того, регистрируется менее интенсивная полоса с частотой 1003 см^{-1} , которая относится, по-видимому, к плоскостным деформационным колебаниям связей $\text{C}-\text{F}$ в бензольном кольце.

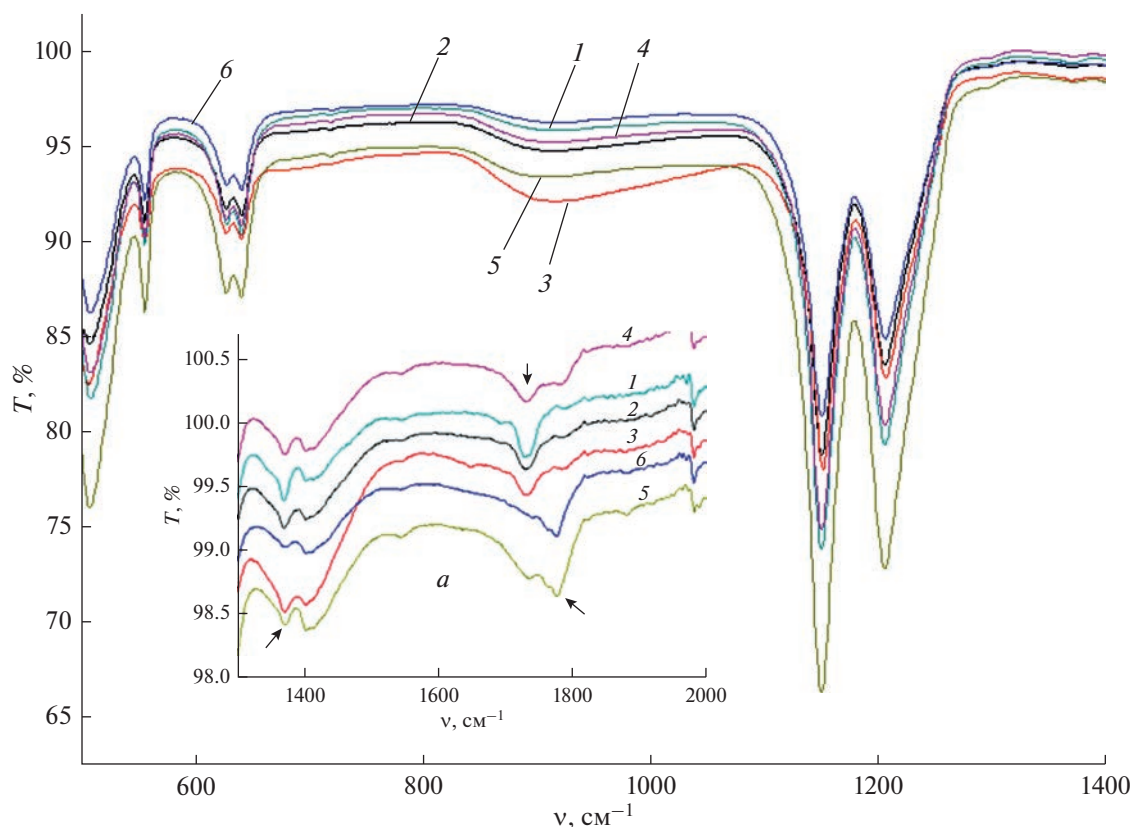


Рис. 2. ИК-спектры стеклоткани с покрытием из теломеров ТФЭ в ацетоне. 1 – необлученный образец и облученные образцы: 2 – 50, 3 – 100, 4 – 200, 5 – 400, 6 – 600 кГр. а – фрагмент спектра 1300–2000 см^{-1} в увеличенном масштабе.

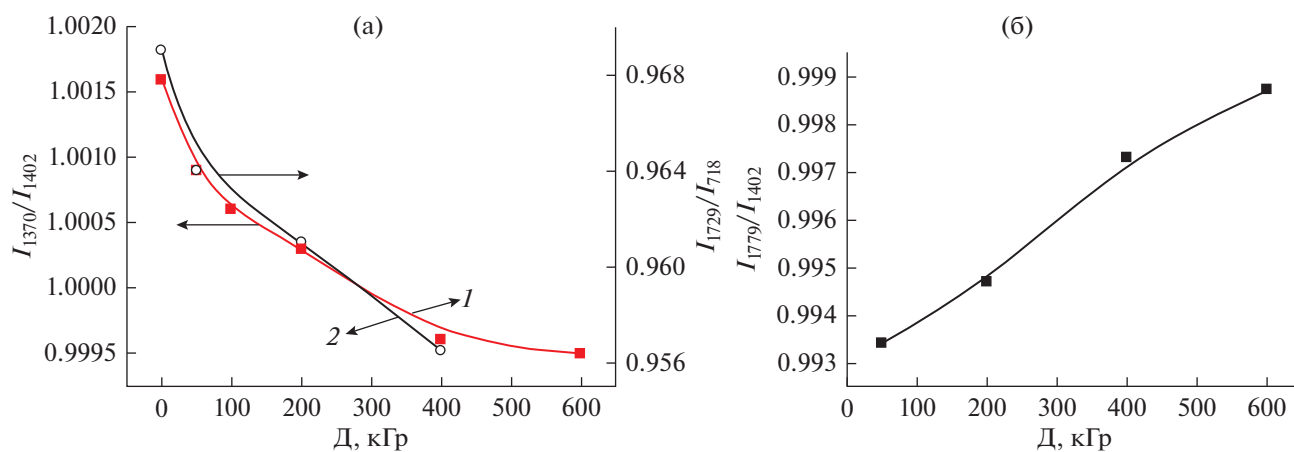


Рис. 3. Зависимости относительных интенсивностей полос поглощения 1729 см^{-1} (1), 1370 см^{-1} (2) (а) и полосы 1779 см^{-1} (б) от дозы облучения.

При облучении образца дозой 600 кГр, как и в случае теломеров ТФЭ/ацетон, интенсивность этих полос уменьшается настолько, что они практически не регистрируются (рис. 4б, кривая 2). Это означает, что наблюдается практически полное удаление концевых бензольных групп.

В ИК-спектрах теломеров ТФЭ/фреон113+аммиак регистрируются полосы поглощения концевых фреоновых и аминогрупп. Валентные коле-

бания связи N–H аминогруппы наблюдаются в области 3150 см^{-1} , а деформационные колебания регистрируются в области 1650 см^{-1} . Интенсивности этих полос существенно уменьшаются в облученном образце (рис. 4в, кривые 1 и 2). Полоса 3150 см^{-1} практически исчезает. Аналогичная картина наблюдается и в спектрах образца стеклоткани с покрытием из теломеров ТФЭ/фреон113+этанол.

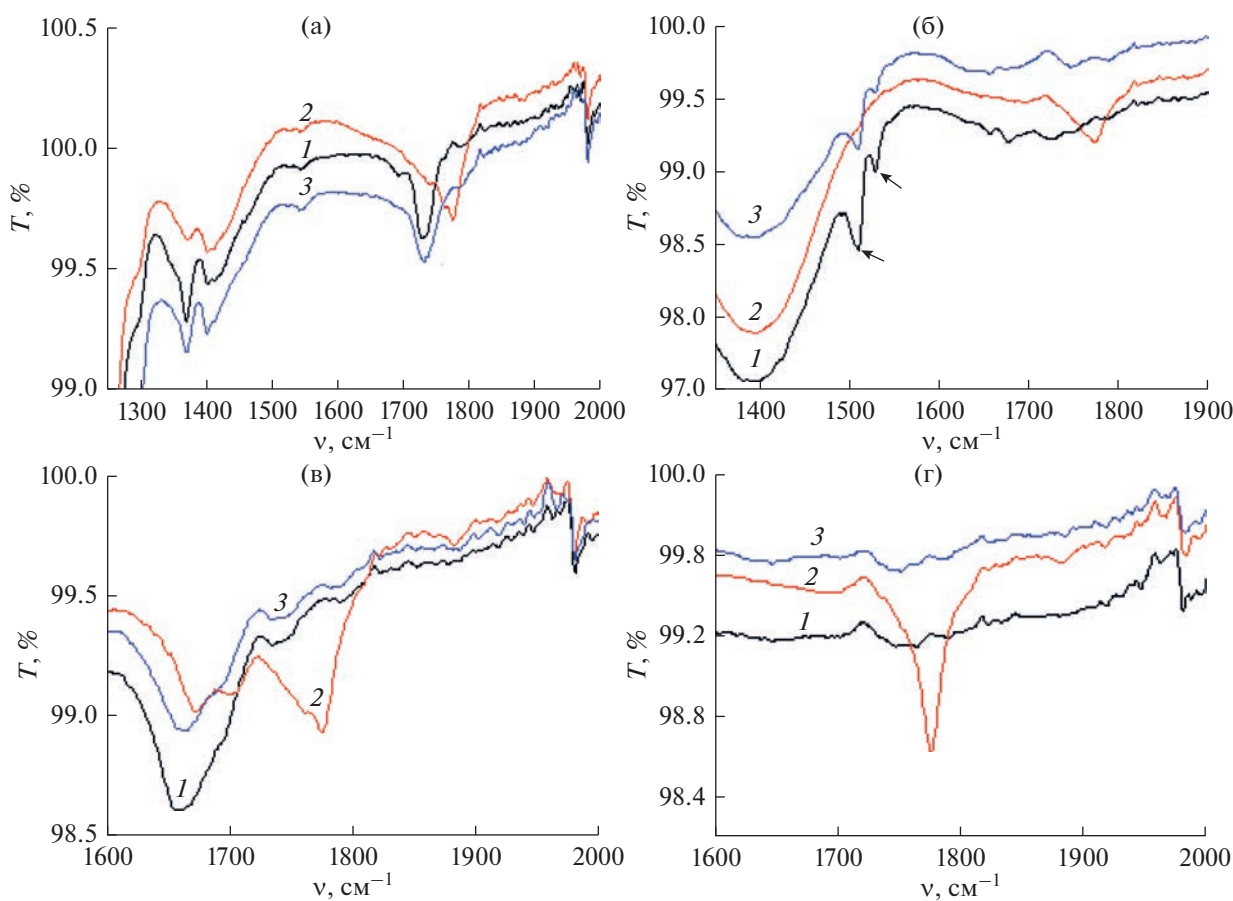


Рис. 4. ИК-спектры стеклоткани с покрытием из теломеров ТФЭ/ацетон (а), ТФЭ/ПФХБ (б), ТФЭ/фреон 113+аммиак (в), ТФЭ/фреон 113+этанол (г). Необлученный образец (1), облученный дозой 600 кГр в воздушной среде (2) и в вакууме (3).

Таким образом, анализ ИК-спектров всех образцов с различными теломерами свидетельствует о том, что под действием излучения происходит отрыв концевых групп теломеров. Кроме этого, можно заключить, что на появление полосы $\sim 1780\text{ см}^{-1}$ не оказывает влияния химический состав концевых групп (C_6F_5 , Cl , $\text{C}_2\text{F}_3\text{Cl}_2$, NH_2 , OH , H , CH_3 , $\text{CH}_2\text{C}=\text{OCH}_3$) поскольку она регистрируется во всех облученных образцах, для всех теломерных покрытий.

Для выяснения природы полосы в области 1780 см^{-1} ($-\text{CF}=\text{CF}_2$ или COOH), появляющейся в результате облучения образцов в воздухе (в присутствии кислорода и паров воды), мы провели еще одно дополнительное исследование. Образцы стеклоткани со всеми теломерными покрытиями были облучены той же максимальной дозой 600 кГр в вакууме. На рис. 4 (кривые 3) приведены фрагменты ИК-спектров образцов, облученных в вакууме. Спектры 3 идентичны спектрам 1 исходных необлученных образцов, в них отсутствуют полосы в области 1780 см^{-1} , которые наблюдаются в спектрах 2. Следует отметить также, что в спек-

трах 3, наблюдается еще одна интересная деталь. Интенсивности полос ацетоновых (1729 и 1370 см^{-1}), бензольных (1512 см^{-1}) и аминогрупп (1650 и 3150 см^{-1}) уменьшаются незначительно (кривые 3, рис. 4), т.е. в отсутствии кислорода и паров воды влияние радиации на молекулярную структуру теломера, в частности, концевых групп существенно снижается. Регистрация полосы $\sim 1780\text{ см}^{-1}$ во всех образцах только при облучении в присутствии кислорода и паров воды позволяет нам предположить, что ее наличие и рост интенсивности с ростом дозы облучения могут быть связаны с появлением концевых COOH групп, как отмечалось в [17, 18].

Ранее [8, 10, 11] с использованием теломеров ТФЭ в ряде растворителей были получены гидрофобные покрытия стеклоткани. Было показано, что значение краевого угла смачивания Θ покрытий стеклоткани и их гидрофобные свойства зависят от химического состава концевых групп теломеров. Лучшие гидрофобные покрытия были получены из перфторированных теломеров и теломеров с концевыми NH_2 -группами. Минимальные

Таблица 1. Краевые углы смачивания стеклоткани с гидрофобным покрытием из теломеров ТФЭ в ацетоне

№ образца	Доза, кГр	Θ, град
1	0	140.2 ± 1.8
2	50	134.8 ± 0.9
3	100	134.5 ± 1.2
4	200	124.4 ± 1.6
5	400	112.6 ± 2.3
6	600	112.0 ± 1.7
7	600 (вакуум)	140.8 ± 4.2

краевые углы были получены при использовании теломеров, имеющих концевые ОН-группы. Таким образом, если наше предположение об образовании СООН-групп в процессе облучения верно, краевые углы смачивания облученных покрытий должны уменьшаться с дозой облучения.

Результаты измерений краевых углов смачивания, полученные в данной работе, приведены в табл. 1. При облучении образцов в воздушной среде краевые углы смачивания уменьшаются с увеличением дозы облучения (обр. №№ 2–6). Краевые углы смачивания образцов, облученных одинаковой дозой 600 кГр в вакууме и на воздухе, существенно различаются (обр. № 6 и № 7). Важно отметить, что краевые углы необлученных и облученных в вакууме образцов одинаковы, что свидетельствует об отсутствии гидроксильных групп, ухудшающих гидрофобность покрытия. Полученные результаты являются косвенным подтверждением заключения, сделанного из анализа ИК-спектров, о появлении гидроксильных групп в составе теломерного покрытия в ходе радиолитиза в воздухе.

Минимальные краевые углы получены на образцах № 5 и № 6, в ИК-спектрах которых интенсивность появляющейся полосы 1779 см⁻¹ максимальна (рис. 2а, кривые 5 и 6), а максимальный угол получен на образце № 7, где эта полоса отсутствует в ИК-спектре.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Анализ проведенных исследований влияния гамма-излучения на свойства гидрофобных теломерных покрытий показал, что под действием излучения в присутствии кислорода и/или паров воды происходит отрыв концевых групп теломеров, состоящих из фрагментов молекул теломеров, в которых проводился синтез. Помимо этого, происходит образование СООН-концевых групп, приводящее к ухудшению гидрофобности образцов. Облучение теломерных покрытий в вакууме приводит к незначительному уменьшению интенсивности колебаний концевых групп и не влияет на гидрофобные свойства теломерных покрытий.

ИСТОЧНИКИ ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена по Государственному заданию Российской Федерации (номера гос. Регистрации АААА-А19-119041090087-4, АААА-А19-119061890019-5, АААА-А19-119032690060-9) с использованием УНУ “Гамматок-100” и оборудования АЦКП ФИЦ ПХФ и МХ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. <https://halopolymer.ru/>
2. Истомин Н.П., Семенов А.П. Антифрикционные свойства композиционных материалов на основе фторполимеров. М.: Наука, 1981. 460 с.
3. Радиационная стойкость органических материалов. Справочник. Под ред. В.К. Милинчука, В.И. Тупикова. М.: Энергоатомиздат, 1986. 171 с.
4. Пикаев А.К. Современная радиационная химия. Твердое тело и полимеры. Прикладные аспекты. М.: Наука, 1987. 448 с.
5. Фторполимеры. Под ред. Л. Уолла. Пер. с англ. Под ред. И.Л. Кнунянца, В.А. Пономаренко. М.: Мир, 1975. 448 с.
6. Кирюхин Д.П., Кичигина Г.А., Куц П.П., Бузник В.М. Низкомолекулярные фторполимерные материалы. Монография “Фторполимерные материалы” (глава 4). – Томск: Изд-во НТЛ, 2017. 600 с.
7. Алдошин С.М., Барелко В.В., Кирюхин Д.П., Куц П.П., Петряков Д.Н., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Смирнов Ю.Н. // Доклады Академии наук. 2013. Т. 449. № 1. С. 55.
8. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Барелко В.В., Дорохов В.Г., Быков Л.А., Кузнецов М.В. // Химическая технология. 2015. № 6. С. 326.
9. Шульга Ю.М., Кабачков Е.Н., Корепанов В.И., Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Дремова Н.Н., Баскаков С.А., Vaish R., Kumar Y. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 2. С. 130.
10. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Василец В.Н., Кабачков Е.Н., Шульга Ю.М. // Химия высоких энергий. 2022. Т. 55. № 3. С. 208.
11. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П., Дорохов В.Г., Барелко В.В. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 5. С. 387.
12. Бузник В.М., Игнатъева Л.Н., Кайдалова Т.А., Ким И.П., Кирюхин Д.П., Курявый В.Г., Савченко Н.Н., Слободюк А.Б. // Высокомолек. соед., А. 2008. Т. 50. № 9. С. 1641.
13. Schierholdz K., Lappan U., Lunkwitz K. // Nucl. Inst. Meth. Phys. Res.. 1999. V. B 151. P. 232.
14. He J.L., Li W.Z., Wang L.D., Wang J., Li H.D. // Ibid. 1998. V. B 135. P. 512.
15. Lunkwitz K., Lappan U., Lehmann D. // Rad. Phys. Chem. 2000. V. 57. P. 373.
16. Игнатъева Л.Н., Бузник В.М. // Ж. физ. Химии. 2005. Т. 79. С. 1631.
17. Tikhomirov L.A. // High Energy Chem. 1983. V. 17. P. 267.
18. Lappan U., Gebler U., Lunkwitz K. // J. Appl. Polym. Sci. 1999. V. 74. P. 1571.
19. Куц П.П., Кичигина Г.А., Кирюхин Д.П., Баринов Д.Я. // Химия высоких энергий. 2018. Т. 52. № 1. С. 38.
20. Кичигина Г.А., Куц П.П., Кирюхин Д.П. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 1. С. 34.

УДК 541.15

АТОМАРНЫЙ ВОДОРОД В ГАММА-ОБЛУЧЕННОМ ДИОКСИДЕ КРЕМНИЯ

© 2023 г. С. И. Кузина^а, С. Р. Аллаяров^{а, *}

^а Федеральный исследовательский центр проблем химической физики и медицинской химии
Российской академии наук, Черноголовка, 142432, Россия

*E-mail: sadush@icp.ac.ru

Поступила в редакцию 05.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Статья посвящена памяти профессора Альфы Ивановича Михайлова, видного ученого в области ЭПР – спектроскопии, радиационной и фотохимии свободнорадикальных процессов, по инициативе которого эта работа была поставлена.

Сверхтонкая структура, возникающая на компонентах дублетного спектра ЭПР атомарного водорода в γ -облученном при 77 К диоксиде кремния (силикагель, кварц, молибденовое стекло) обусловлена перекрыванием двух дублетов с $\alpha = 50.5$ и 50.4 мТл – стандартного синглетного и разрешенного мультиплетного, ответственных за накопление и стабилизацию двух видов атомарного водорода – поверхностных и объемных. Поверхностные атомы водорода, образующиеся при диссоциации поверхностных ОН групп и молекул воды, стабилизируются в “сухих” ловушках и в спектрах ЭПР имеют стандартный дублет с $\alpha = 50.5$ мТл. Объемные атомы водорода образуются (при радиоллизе) и стабилизируются в кластерах внутренней воды SiO_2 . В водной среде кластера объемные атомы водорода испытывают влияние протонов водного окружения и, взаимодействуя с протонами, в спектрах ЭПР демонстрируют мультиплетный дублет с $\alpha = 50.4$ мТл. Вклад мультиплетного дублета в общий спектр зависит от типа SiO_2 и дозы радиации. В макропористом стекле при дозе 120 кГр, доля мультиплетного дублета составила 40%. При полном удалении воды из матрицы SiO_2 объемные атомы водорода исчезают и в спектрах ЭПР после дозы облучения 40 кГр и выше регистрируется стандартный дублет атомарного водорода.

Ключевые слова: диоксид кремния, низкотемпературный радиоллиз, атомарный водород, спектры ЭПР, сверхтонкое расщепление

DOI: 10.31857/S0023119323050054, EDN: LJBBUE

ВВЕДЕНИЕ

При радиоллизе диоксида кремния (SiO_2) при 77 К параллельно с образованием парамагнитных частиц матрицы происходит накопление атомарного водорода [1]. Впервые атомы водорода методом ЭПР были обнаружены в γ -облученном кварце [2], затем в других модификациях SiO_2 [3].

В спектрах ЭПР сигнал атомов водорода представляет дублет узких, шириной $\Delta H \leq 0.4$ мТл синглетных линий с константой сверхтонкого расщепления (СТР), равной $a_n \approx 50.0$ мТл. Наблюдаемое большое расщепление (50.0 мТл) обусловлено чистой s -функцией электрона и его близким ($0.52 \text{ \AA}^0$) расположением у ядра, обладающего магнитным моментом. s -Электрон создает центрально-симметричное поле, благодаря чему пространственно симметричен и очень чувствителен к окружению. Взаимодействие неспаренного электрона с парамагнитными ядрами окружения приводит к расщеплению линий дублета атомов водорода и появлению дополнительной сверхтонкой структурой (СТС).

Так, при радиоллизе кислот сигнал атомов водорода представляется дублетом триплетов из-за слабого диполь-дипольного взаимодействия неспаренного электрона с ближайшим протоном (так называемый эффект флип-флоп) [4, 5]. Атомы водорода, введенные в твердый фторид кальция, показали водородный дублет, каждая компонента которого была расщеплена на 9 линий из-за взаимодействия неспаренного электрона с 8 ядрами атомов фтора [6]. В матрицах инертных газов, аммиаке и воде атомы водорода демонстрируют мультиплеты в спектрах ЭПР [7].

При исследовании атомов водорода в различных парамагнитных средах основное внимание уделялось изменениям формы дублетного спектра ЭПР и величинам g -фактора. Но возможна и обратная задача: по характерным особенностям дополнительной СТС на компонентах экспериментального спектра атомов водорода определить природу частиц, окружающих атомы водорода и оценить их количество. Для этой цели атомы во-

дорода являются хорошим объектом и широко применяются при проведении фундаментальных исследований динамики частиц на поверхности и в объеме [8].

Целью настоящей работы было исследование спектров ЭПР атомарного водорода в γ -облученных матрицах SiO_2 с целью выяснения природы мультиплетной структуры, возникающей на компонентах водородного дублета. Причем, при идентификации парамагнитных частиц важно выяснить, в какой мере характеристики спектра ЭПР связаны со свойствами самого радикала, а в какой — обусловлены взаимодействием с молекулами окружения.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

В качестве матриц SiO_2 , генерирующих в ходе γ -облучения при 77 К атомарный водород, использовали: макропористое стекло (МПС) с размером пор 2000 Å (площадь поверхности $\sim 30 \text{ м}^2/\text{г}$), обычное молибденовое стекло и плавленый кварц.

Для приготовления образцов для ЭПР исследования, определенную навеску МПС помещали в ампулы из бессигнального после радиолитического стекла СК-46, и готовили в четырех видах — воздушный (не вакуумированный) образец, увлажненный водой (вес. модуль МПС : $\text{H}_2\text{O} = 1 : 1$) и два образца в вакууме (1.33 Па) с прогревом 100 и 650°C. Образцы из стекла и кварца были в виде обычных трубок диаметром 4 мм и облучались на воздухе. Облучение образцов γ -излучением источника ^{60}Co проводили при температуре жидкого азота на установке УНУ “Гамма-100” ФИЦ ПХФ и МХ РАН при мощности дозы 0.2 Гр/с. Облученные образцы разогревали ступенчато в струе газообразного азота, выдерживая их в течение около 3 мин при заданной температуре. Спектры ЭПР после каждого разогрева записывали при 77 К на радиоспектрометре X-диапазона ЭПР-21 ($\nu_0 = 9.6 \text{ ГГц}$, мощность СВЧ-поля около 1 мВт). Анализ спектров проводился с использованием приложения “ЭПР спектры. Обработка” программы www.esrfreeradicals.ru.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Атомарный водород при радиолитическом SiO_2

Спектр ЭПР макропористого стекла, облученного при 77 К дозой 2 кГр на воздухе, приведен на рис. 1а. Широкий дублет атомарного водорода с константой СТР 50.5 мТл регистрируется вместе с сигналом с $g = 2.006$, принадлежащим парамагнитным частицам матрицы. Экспериментальные значения констант СТР дублета водорода в МПС, стекле и кварце заметно различались и находились в пределах $\alpha_n = 50.5 - 49.8 - 49.6 \text{ мТл}$. Отклонения константы СТР от величины для свободного атома водорода ($\alpha_n = 51.0 \text{ мТл}$) связаны с влиянием на атом водорода парамагнитных

примесей и ядер, обладающих магнитными моментами. Примеси влияют также на ширину (ΔH) компонент СТС. В различных партиях кварца ширина линий дублета составляет 0.12–0.11 мТл, в стеклах 0.2–0.4 мТл, в МПС 0.14–0.16 мТл, в вакуумированном образце с прогревом до 100 и 650°C его ширина около 0.18–0.15 мТл соответственно.

При обычной регистрации спектра ЭПР атомарного водорода на широкой развертке, как на рис. 1а, на синглетных линиях дублета атомов водорода нет никакой дополнительной СТС. Но при записи дублета на малых развертках с длительной протяжкой по времени на каждой компоненте дублета заметна дополнительная СТС, представляющая собой множество узких $\Delta H \leq 0.02 \text{ мТл}$ анизотропных линий с расщеплением $\alpha = 0.01 - 0.02 \text{ мТл}$, последовательно огибающих обе компоненты дублета. В МПС, которое является самой “мягкой” матрицей, мультиплетность на линиях дублета атомов водорода четко фиксируется при дозе около 1 кГр, с увеличением дозы интенсивность мультиплетных линий увеличивается. На рис. 1 (спектры б, в, г) на примере первой низкочастотной компоненты дублета в воздушном МПС показана зависимость мультиплетности от параметров регистрации спектра. В стекле и кварце мультиплетность на линиях дублета атомов водорода заметна при более высоких дозах, первая линия дублета атомов водорода в облученном дозой 80 кГр кварце приведена на рис. 1д. При нагреве облученных в вакууме образцов МПС спектр атомов водорода исчезает при $\sim 170 \text{ К}$. В присутствии кислорода воздуха гибель атомов водорода более интенсивна и наблюдается при 105 К. Параллельно с процессом гибели до 30% атомов $\text{H}^\bullet$ окисляются, превращаясь в радикалы $\text{HO}_2^\bullet$, исчезающие в области 190 К.

Согласно литературным данным [2, 3], в SiO_2 существуют два источника атомарного водорода — поверхностные силанольные группы $\text{Si}-\text{OH}$ и молекулы адсорбированной воды. Участие поверхностных OH -групп в генерации атомов водорода подтверждено экспериментом, в котором при γ -облучении кварца, обработанного тяжелой водой, в спектрах ЭПР наблюдали триплет атомов дейтерия внутри широкого дублета атомов водорода [2].

Молекулы воды в матрице SiO_2 расположены на поверхности и в объеме. Поверхностная вода легко удаляется при вакуумировании, внутренняя вода, находящаяся в объеме образца, заполняет полости между кремний-кислородными тетраэдрами, и удалить ее можно только при длительном вакуумировании с прогревом образцов 600–800°C [9]. Чтобы выяснить роль внутренней воды в возникновении мультиплетности на линиях дублетного спектра ЭПР, был проведен радиолитический процесс образцов МПС с разным содержанием воды: исход-

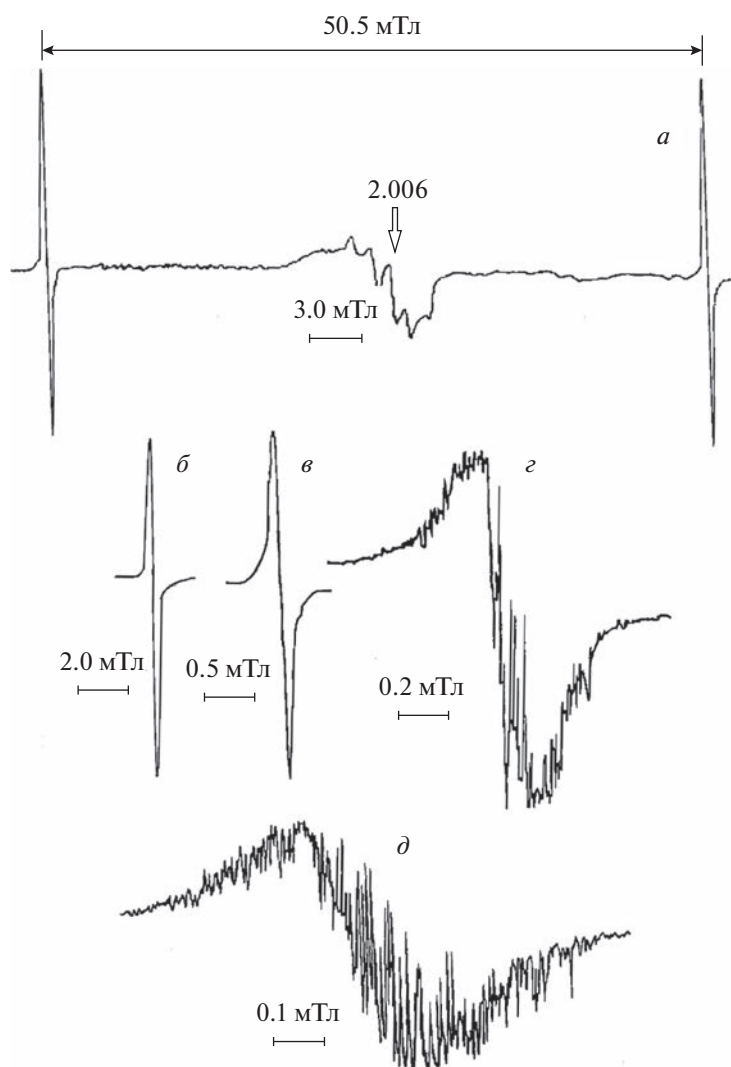


Рис. 1. Дублетный спектр ЭПР атомарного водорода ($\alpha_H = 50.5$ мТл) в γ -облученном макропористом стекле при обычной регистрации спектра на широкой развертке магнитного поля (а). Зависимость формы спектра водорода от параметров регистрации на примере первой компоненты дублета (спектры б, в, з). Спектр д — компонента дублета водорода в γ -облученном кварце.

ный воздушный (не вакуумированный) МПС, увлажненный (вес. модуль МПС : $H_2O = 1 : 1$) и два образца в вакууме с прогревом 100 и 650°C. Результаты эксперимента анализировали по радиационному выходу атомов водорода и по интенсивности мультиплетной структуры на линиях дублета атомов водорода. Радиационные выходы атомов водорода (G_H) в исследованных матрицах SiO_2 приведены в табл. 1.

Как видно из табл. 1, увлажнение МПС увеличивает радиационный выход атомарного водорода в 2 раза по сравнению с исходным образцом, но не влияет на мультиплетность дублетного спектра атомов водорода. Видимо, увлажнение увеличивает количество поверхностных молекул H_2O , влияющих на радиационный выход, при этом, содержание внутренней воды изменяется только

при нагреве образцов. В спектре МПС, прогретого при 100°C, радиационный выход G_H уменьшился на порядок. Следы мультиплетной структуры на линиях дублета были обнаружены при дозах 40 кГр, тогда как в спектре исходного МПС мультиплетность на сигнале атомов водорода появлялась при дозах около 1 кГр (рис. 2а). В спектре МПС, прогретого при 650°C, G_H снизился на два порядка, а мультиплетность на линиях дублета полностью исчезла, стандартный дублет сохранился и в спектрах ЭПР он заметен при дозах выше 50 кГр. На рис. 2 приведены спектры, зарегистрированные при дозе 180 кГр (спектр б) и контрольная запись первой компоненты данного спектра (рис. 2в). Из данных эксперимента следует, что эффект мультиплетной структуры обусловлен присутствием в SiO_2 внутренней воды и

Таблица 1. Радиационно-химический выход стабилизированных атомов водорода в γ -облученных при 77 К образцах SiO_2

№ п/п	Матрица SiO_2	Условия приготовления и облучения	G_{H} , шт./100 эВ
1	МПС	Воздух	0.16
2	Увлажненный МПС	(МПС : H_2O = 1 : 1, вес), воздух	0.35
3	МПС	Вакуум (прогрев $\sim 100^\circ\text{C}$)	0.016
4	МПС	Вакуум (прогрев 650°C)	0.0015
5	Стекло	Воздух	0.017
6	Кварц	Воздух	0.003

при удалении воды из матрицы SiO_2 эффект пропадает. Кроме того, мультиплетность не связана со стандартным дублетом, а является СТС второго мультиплетного дублета с $\alpha_{\text{H}} = 50.4$ мТл. Этот дублет, выделенный из спектров γ -облученного кварца вычитанием стандартного дублета из общего суперпозиционного спектра, приведен на рис. 2г. Вклад мультиплетного дублета с $\alpha_{\text{H}} = 50.4$ мТл в общий спектр атомов водорода зависит как от типа SiO_2 , так и от дозы γ -облучения. В образцах МПС, облученных дозой 120 кГр, доля мультиплетного дублета составляет 40%.

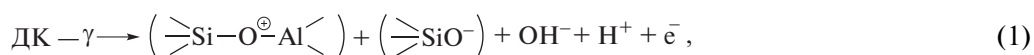
Таким образом, два дублетных спектра, отличающихся по форме и имеющих константы СТР $\alpha_{\text{H}} = 50.5$ и $\alpha_{\text{H}} = 50.4$ мТл, свидетельствуют о том, что при радиолизе SiO_2 происходит накопление и стабилизация двух видов атомов водорода.

Поверхностные и объемные атомы водорода

При радиолизе диоксида кремния, которого с учетом природной примеси алюминия, ОН-

групп и H_2O можно представить как $[\text{SiO}_2(\text{AlO}_2) + (\text{Si}-\text{OH}) + \text{H}_2\text{O}]$ (ДК), основным процессом является ионизация среды и образование катион-радикалов $(\text{Si}-\text{O}^\oplus\text{Al})$ с радиационным выходом 4.5 штук на 100 эВ [1]. В ходе радиолиза ДК молекулы H_2O и ОН-группы диссоциируют, преимущественно, по ионному механизму с образованием H^+ и HO^- , атомарный водород, в свою очередь, образуется путем захвата электрона H^+ и последующей стабилизацией, образующегося атома водорода в энергетически выгодной ловушке [10]. Источником электронов являются, очевидно, атомы кислорода кремний-кислородной сетки, что подтверждается высоким радиационным выходом катион-радикалов $(\text{Si}-\text{O}^\oplus\text{Al})$ [1].

Таким образом, образование атомов водорода при радиолизе ДК можно представить следующим образом:



Возможна также гомолитическая диссоциация ОН-групп и молекул воды [11]:



Два вида атомов водорода, генерируемых радиолизом в SiO_2 , можно представить как поверхностные и объемные атомы водорода, связав названия атомов с местом их генерации. Поверхностные атомы водорода — продукт диссоциации гидроксильных (силанольных) групп $\text{Si}-\text{OH}$ и поверхностных молекул H_2O . Они стабилизируются в “сухих” ловушках первой координационной сферы, по-видимому, за счет водородных связей с атомами кислорода кремний-кислородной сетки $\text{Si}-\text{O}-\text{Si}$, и в спектрах ЭПР им принадлежит стандартный дублет атомов водорода. Объемные

атомы водорода образуются при радиолизе H_2O в SiO_2 . В порах МПС внутренняя H_2O находится, очевидно, в виде кластеров с размером пор $\sim 2000 \text{ \AA}$, что позволяет кластеризацию. Кластер со средним радиусом около $5 \text{ \AA}$ может ассоциировать от 8 до 10 молекул воды, скрепленных между собой множеством водородных связей [10]. Образующийся при радиолизе атом водорода не выходит из кластера, а стабилизируется за счет водородной связи с ближайшим кислородом молекулы воды. В результате образуется своеобразная “квази молекула” из 8–10 молекул H_2O , содержащая парамагнитный центр атома водорода, окруженный молекулами H_2O . Такой парамагнитный центр можно представить подобным гидратированному электрону, приведенному в [10].

Неспаренный электрон атома водорода не остается на атомной орбитали, а делокализуется

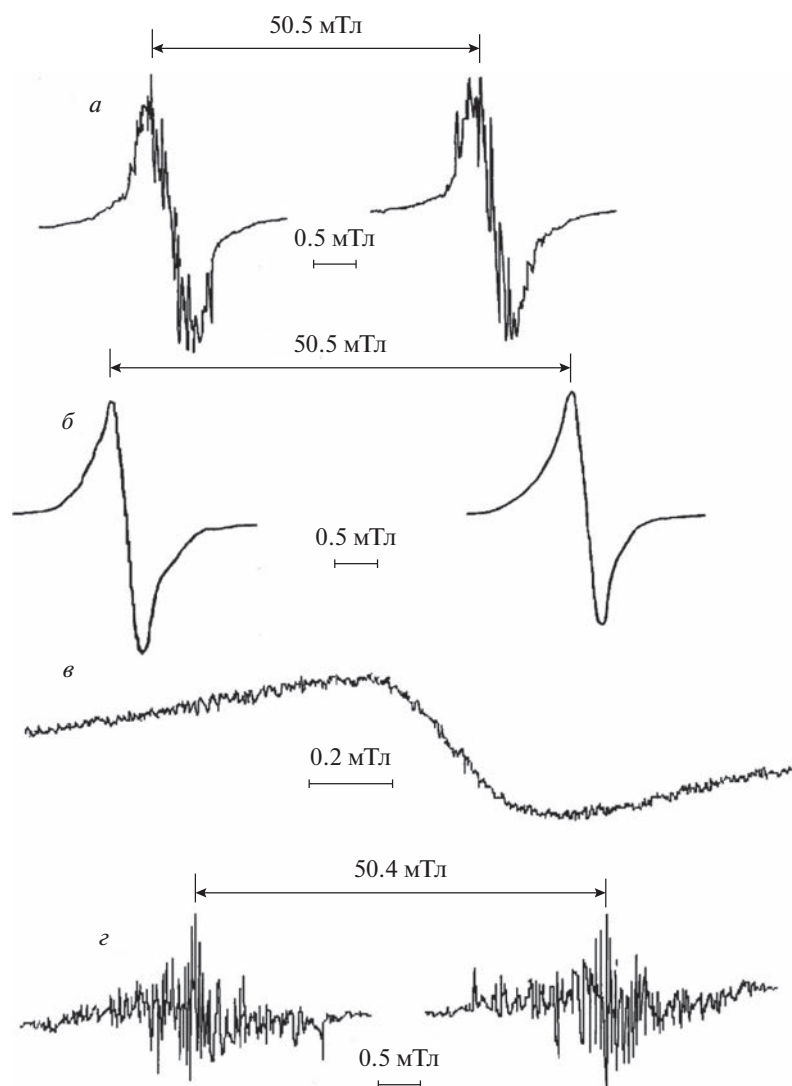


Рис. 2. Дублет атомарного водорода в γ -облученном при 77 К исходном (спектр *a*) и отожженном при 650°C макропористом стекле (спектр *б*). Спектр *в* — контрольная запись первой компоненты спектра *б*. Спектр *г* — мультиплетный дублет ($\alpha_H = 50.4$ мТл) атомов водорода, полученный вычитанием чистого дублета из общего суперпозиционного спектра γ -облученного кварца.

по молекулярной, взаимодействуя с ближайшими протонами, расположенными на расстоянии 1–4 Å. Спин-ядерное взаимодействие неспаренного $1s$ электрона с ядрами водного окружения имеет контактную природу и осуществляется следующим образом. Воздействие неспаренного электрона на s_p -электронную пару σ -орбиталей О–Н-групп приводит к частичному распариванию орбиталей. При этом на протонах молекул воды, окружающих атомы водорода, возникает небольшая электронная плотность, достаточная для того, чтобы вызвать расщепление линий основного дублета на множество сигналов, в результате чего образуется мультиплетный дублет. Об участии в орбиталях распаривания p -электронов свидетельствует анизотропная форма мультиплетных линий. На рис. 3а приведен увеличенный

фрагмент мультиплетного спектра, на линиях которого видны элементы анизотропии по g -фактору и сверхтонкому взаимодействию. Однако форма мультиплетных линий не постоянна, что подтверждает последовательная регистрация спектра сразу после облучения образцов МПС. Причиной невоспроизводимости мультиплетной СТС может быть метастабильное состояние водного окружения парамагнитного центра, обусловленное пострадиационными процессами. При длительном, более полугода, выдерживании γ -облученного МПС в жидком азоте характер мультиплетной СТС изменился. Неустойчивые сателлитные линии исчезли, форма оставшихся анизотропных линий стала четкой и постоянной (рис. 3б), свидетельствуя о стабильном состоянии молекул H_2O , окружающих атомарный водород.

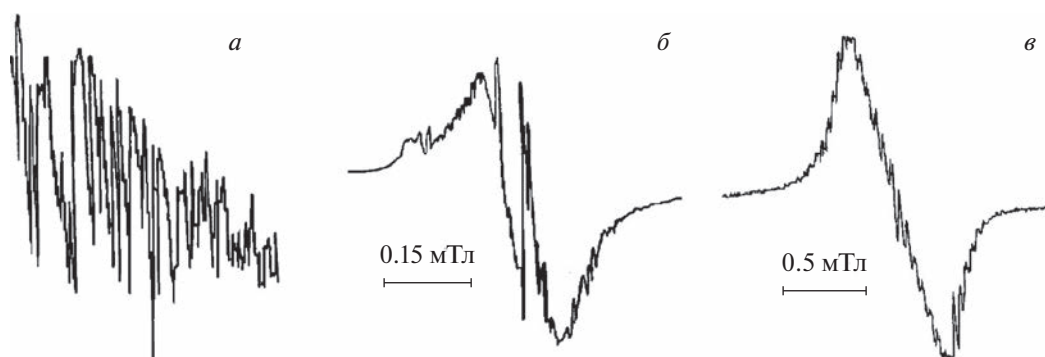


Рис. 3. Увеличенный фрагмент спектра ЭПР мультиплетного дублета атомов водорода с элементами анизотропии (а). Стабилизация линий мультиплетной СТЗ на компонентах общего спектра ЭПР при длительном хранении γ -облученного МПС в жидком азоте (б). Расщепление $\alpha = 0.05$ мТл линий дублета водорода в γ -облученном дозой 54 кГр МПС (в).

В спектрах ЭПР некоторых образцов МПС при дозах 50 кГр и выше наблюдали расщепление линий стандартного дублета на дублет с константой СТЗ $\alpha = 0.05$ мТл, что свидетельствует о влиянии протонов окружения на стандартный дублет. Расщепление может быть связано с образованием парамагнитного центра в виде поверхностного или вышедшего из объемного кластера атома водорода, низкопольная компонента расщепленного дублета – на рис. 3в. При этом общий спектр приобретает форму дублета ($\alpha_n = 50.5$ мТл) дублетов ($\alpha = 0.05$ мТл). Из соотношения констант СТЗ двух дублетных спектров можно оценить степень смещения электронной плотности ($\leq 0.01\%$) на атом водорода ближайшего окружения.

На основании проведенных исследований методом ЭПР можно прийти к выводу о том, что спектр ЭПР атомарного водорода в γ -облученном диоксиде кремния (силикагель, кварц, стекло) состоит из двух дублетных сигналов – синглетного и мультиплетного с расщеплением $\alpha_n = 50.5$ и $\alpha_n = 50.4$ мТл. Два дублета с близкой константой расщепления свидетельствуют о накоплении и стабилизации двух видов атомов водорода, различающихся реакцией образования и природой ловушки, в которой они стабилизируются. Поверхностным атомам водорода, возникшим при диссоциации поверхностных ОН-групп и стабилизируемым в “сухих” ловушках, в спектрах ЭПР принадлежит стандартный дублет из двух синглетов. Объемные атомы водорода накапливаются и стабилизируются в кластерах внутренней воды диоксида кремния. Испытывая влияние множества протонов водного окружения на парамагнитный центр атома водорода, объемные атомы водорода в спектрах ЭПР демонстрируют мультиплетный дублет с $\alpha_n = 50.4$ мТл. При удалении внутренней воды из матрицы SiO_2 термической обработкой, происходит исчезновение мультиплетности дублетных линий атомарного водорода, и в спектрах ЭПР при дозах облучения свыше 40 кГр регистрируется стандартный дублет атомов водорода. Эффект появления мультиплетности на линиях

дублета атомов водорода можно использовать экспериментально как критерий наличия, появления (или исчезновения) водной компоненты в облучаемой реакционной системе или биологическом объекте. Этот эффект – еще один пример высокой чувствительности атомов водорода к парамагнитному окружению, обнаруженный в твердой природной матрице диоксида кремния.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Государственного задания АААА-А19-119041090087-4.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Кузина С.И., Михайлов А.И. // Химия в интересах устойчивого развития. 2017. Т. 25. № 4. С. 399.
2. Livingston R., Zeldes H., Taylor E.H. // Disc. Faraday Soc. 1955. V. 19. № 1. P. 166.
3. Блюменфельд Л.А., Воеводский В.В., Семенов А.Г. Применение электронного парамагнитного резонанса в химии. Новосибирск. Изд. СО АН СССР. 1962.
4. Jen C.K., Bowers V.A., Cochran E.L., Foner S.H. // Phys. Rev. 1962. V. 126. P. 1749.
5. Михайлов А.И., Кузина С.И., Рябенко А.Г., Разумов А.Ф. // Химия высоких энергий. 2006. Т. 49. № 1. С. 54.
6. Hall J.I., Schumacher R.T. // Phys. Rev. 1962. V. 127. P. 1892.
7. Пшежецкий С.Я., Котов А.Г., Милинчук В.К., Рогинский В.А., Тупиков В.И. ЭПР свободных радикалов в радиационной химии. М.: Химия. 1972. С. 116.
8. Дмитриев Ю.А. Динамика частиц на поверхности и в объеме пленок. Автореф. дис. ... докт. физ.-мат. наук. С-Петербург, 2018.
9. Осокина Н.Ю. Фотохимические реакции аллильных и пероксидных радикалов на активированной поверхности диоксида кремния. Дис. ... канд. хм. наук. МГУ, 1998.
10. Пикаев А.К. Импульсный радиолит воды и водных растворов. М.: “Наука”. 1965. С. 11.
11. Koichi K., Masahiro H., Linards S., Hideo H. // J. Phys. Chem. B. 2006. V. 110. № 21. P. 10224.

УДК 54.057

ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССА ПЛАЗМОХИМИЧЕСКОГО ОСАЖДЕНИЯ
ТОНКИХ ПЛЕНОК СИСТЕМЫ $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ © 2023 г. Л. А. Мочалов^а, М. А. Кудряшов^а, И. О. Прохоров^а,
М. А. Вшивцев^{а, *}, Ю. П. Кудряшова^а, А. В. Князев^а^а Университет Лобачевского, пр. Гагарина, 23, г. Нижний Новгород, 603950 Россия

*E-mail: mvshivtcev@mail.ru

Поступила в редакцию 03.03.2023 г.

После доработки 16.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Впервые был исследован процесс получения тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, легированных Al, состава $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ плазмохимическим осаждением из газовой фазы (PECVD). Металлический высокочистый галлий, йодид алюминия (AlI_3), а также высокочистый кислород использовали в качестве прекурсоров. Низкотемпературная плазма при пониженном давлении (0.01 Торр) являлась инициатором химических превращений между исходными веществами. Процесс плазмохимического осаждения был исследован методом оптической эмиссионной спектроскопии (ОЭС) в диапазоне 180–1100 нм. Полученные тонкие пленки системы $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ с содержанием фазы Al_2O_3 до 20% были исследованы различными аналитическими методами.

Ключевые слова: тонкие пленки, оксид галлия, оксид алюминия**DOI:** 10.31857/S0023119323050066, **EDN:** LPUENY

ВВЕДЕНИЕ

Ключевой проблемой, решение которой позволит использовать тонкие пленки оксида галлия для широкого спектра приложений, является разработка экономически эффективного метода синтеза, позволяющего, во-первых, получать материалы высокой чистоты, структурного совершенства и заданной стехиометрии с высокой воспроизводимостью и возможностью масштабирования, во-вторых, четко управлять их электрофизическими и физико-химическими свойствами за счет легирования электроактивными и оптически активными примесями [1, 2].

Одним из примеров такого легирования является получение смешанных оксидных структур на основе различных полиморфов оксида галлия, в которых допантом является оксид алюминия. В частности, гетероструктура $\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$ представляет большой интерес из-за ее возможного применения в транзисторах большой мощности с высокой подвижностью электронов НЕМТ (High-electron-mobility transistor), в которых барьерный слой ($\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$) модуляционно легирован [3, 4]. Однако разработка приборных структур на основе $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ с легированными слоями $\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ пока находится в зачаточном состоянии. Причинами этого, в том числе, являются ограниченная растворимость Al_2O_3 при низких

температурах синтеза, сильное несоответствие кристаллических решеток слоев $\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3/\text{Ga}_2\text{O}_3$, а также высокая себестоимость существующих технологических подходов.

Термически стабильный Al_2O_3 с шириной запрещенной зоны 8.7 эВ [5] имеет прочную кристаллическую структуру корунда [6], что и является лимитирующим фактором растворимости в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, особенно при использовании низкотемпературных методов синтеза. Так, на равновесной фазовой диаграмме $\text{Al}_2\text{O}_3\text{—Ga}_2\text{O}_3$, построенной в работе [7], было показано, что предел растворимости Al_2O_3 в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ составляет примерно 65% в диапазоне температур 850–1950°C. В диапазоне температур (600–800°C), используемом для метода молекулярно-лучевой эпитаксии (МБЕ) предел растворимости Al_2O_3 в $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ резко снижается за счет образования промежуточного соединения AlGaO_3 [8, 9]. При этом, высокие температуры синтеза являются одним из факторов обеспечивающих высокую дефектность получаемых структур помимо несогласованности решеток.

В этой связи, авторами в работе [10], использовавшими метод “mist-CVD”, было выдвинуто предположение, что дислокации и дефекты, возникающие из-за несоответствия решеток между подложками и слоями, неизбежны для сплавов

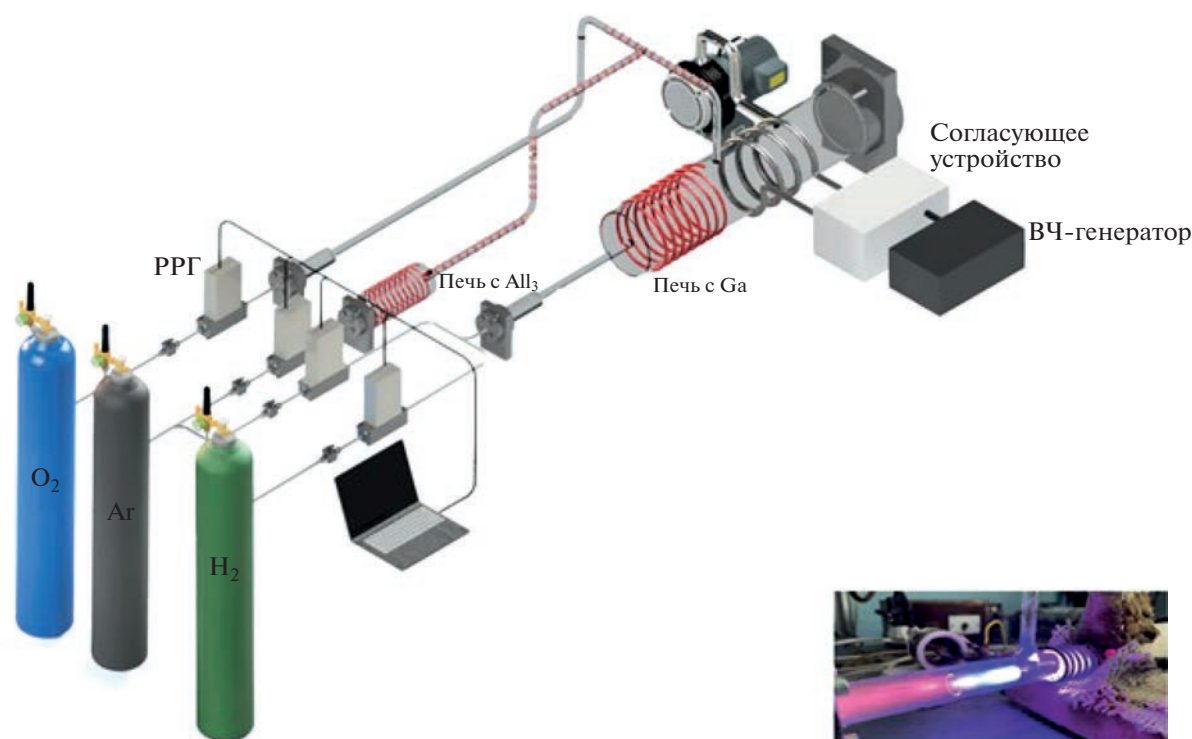


Рис. 1. Схематическое изображение плазмохимической установки для синтеза тонких пленок $\beta-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$.

состава $\beta-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ и менее характерны для других полиморфов оксида галлия, например, для кубической метастабильной фазы $\gamma\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Кроме уже упомянутых MBE и mist-CVD, для формирования слоев $\beta-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ исследователи также использовали методы магнетронного распыления [11], импульсного лазерного осаждения PLD [12, 13] и MOCVD [14]. Эти “прямые” методы дают возможность получения материалов в широком диапазоне составов, обеспечивая при этом композиционную однородность, однако затраты на получение таких материалов выходят за рамки экономической целесообразности.

Ранее в работах [15, 16] мы показывали, что метод PECVD является перспективным и экономически эффективным не только с точки зрения получения тонких пленок $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$, но и для получения допированных слоев оксида галлия. Целью данной работы является плазмохимический синтез наноструктурированных тонких пленок $\beta-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ в широком диапазоне составов и изучение влияния содержания алюминия на структуру конечных материалов.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Схематическое изображение установки синтеза тонких пленок $\beta-(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ с содержанием $\text{Al}(x)$ от 0 до 0.2 приведено на рис. 1. Детальное описание установки также приводится нами в ра-

ботах [17, 18]. Пары высокочистого галлия в элементарном виде доставлялись потоком газа-носителя водорода по нагреваемой кварцевой линии в крестообразное устройство смешения, также снабженное внешним нагревателем, выполненным из высокочистого кварца. Плазмообразующей являлась смесь кислорода и аргона в соотношении 50 : 50 об. %, при этом суммарная скорость потоков составляла постоянно 30 мл/мин. Иницирование реакции взаимодействия элементов происходило за счет механизмов электронного удара/электронного прилипания в плазменном разряде, твердые продукты реакции осаждались на нагреваемую до 350°C подложку, выполненную из высокочистого ориентированного полированного сапфира.

Исследования плазменного разряда осуществлялись методом ОЭС при помощи спектрометра AvaSpec-Mini4096CL (UV + VIS + NIR) (Avantes, Голландия) в диапазоне 180–1100 нм с разрешением 0.12 нм. Изучение химического состава проводилось методом энергодисперсионного анализа X-MaxN 20 (Oxford Instruments) в высоком вакууме и при ускоряющем напряжении 20 кВ на сканирующем электронном микроскопе JSM IT-300LV (JEOL) с энергодисперсионным детектором элементного анализа X-MaxN 20 (Oxford Instruments) в высоком вакууме и при ускоряющем напряжении 20 кВ. Исследования методами сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) и рентгенов-

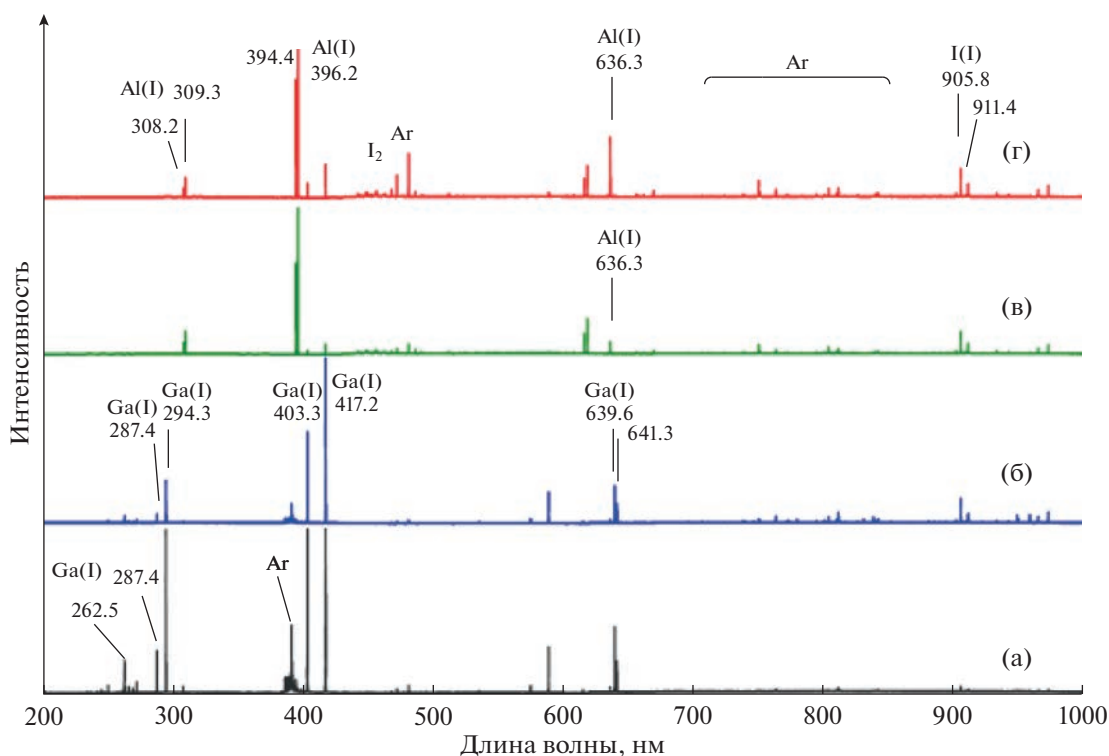


Рис. 2. Эмиссионный спектр плазмы смеси Ga–H₂–O₂–Ar–AlI₃ при различном содержании AlI₃ газовой фазе: а – 0; б – 1; в – 3; г – 5%.

ским микроанализом были выполнены на установке СЭМ JSM IT-300LV (JEOL) с энергодисперсионной приставкой X-MaxN 20 (Oxford Instruments). Рентгенофазовый анализ проводился с использованием дифрактометра Bruker D8 Discover при углах 2θ от 20° до 60° с шагом 0.1° .

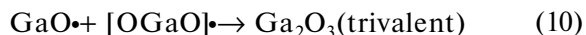
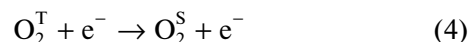
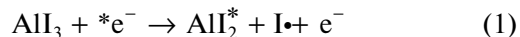
РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Оптическая эмиссионная диагностика плазмохимического процесса

На рис. 2 представлены эмиссионные спектры плазмы газовой смеси при синтезе оксида галлия, легированного алюминием.

При отсутствии AlI₃ (рис. 2а) спектр представлен интенсивными линиями Ga(I) 262.5, 287.4, 294.3, 403.3, 417.2, 639.6, 641.3 нм, слабыми линиями атомов аргона Ar(I) и кислорода O(I). При попадании в разряд плазмы трииодида алюминия (рис. 2б) наблюдается уменьшение интенсивности линий Ga(I), и появление атомарных линий алюминия Al(I) при 308.2, 309.3, 294.4, 396.2, 636.3 нм, и I(I) 183.0, 184.4, 187.6 и 206.2, 905.8, 911.4 нм, а также системы бесструктурных континуумов в диапазоне 440–470 нм от молекулы I₂, форма этих континуумов указывает на возможное присутствие в плазме иода в ионной форме [19, 20].

При дальнейшем увеличении содержания трииодида алюминия (рис. 2в, г) в газовой смеси растет интенсивность линий Al(I). Присутствие в спектрах эмиссионных линий от молекулярных фрагментов иода, скорее всего, обусловлено образованием I₂ в следствии диспропорционирования исходного AlI₃ при взаимодействии с следовыми количествами влаги, остающимися на стенках реактора и источника AlI₃ после откачки.



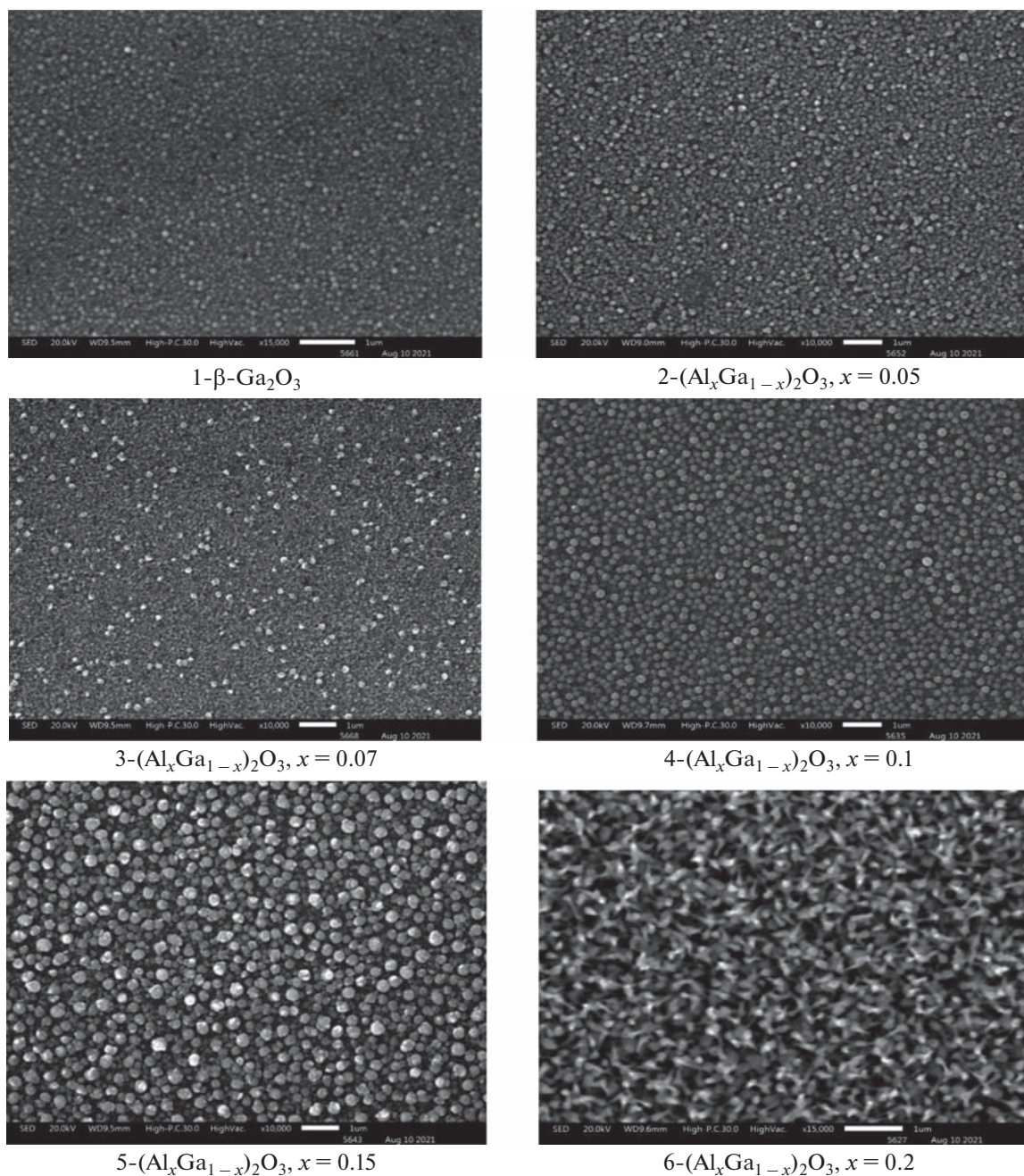


Рис. 3. СЭМ поверхности пленок $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$.

В реакциях (1)–(10) вместо атомов галлия могут участвовать атомы алюминия. Образующиеся реакционноспособные частицы плазменной смеси формируют на подложке твердую фазу.

На подложках из *c*-сапфира были получены тонкие пленки β -оксида галлия, легированные алюминием, при этом содержание алюминия (x) варьировалось от 0 до 0.2.

СЭМ тонких пленок $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$

Образцы тонких пленок $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$, были изучены методом СЭМ. Результаты представлены на рис. 3.

Увеличение концентрации Al в тонких пленках приводит к увеличению размера структурных фрагментов, формирующих поверхность, а также

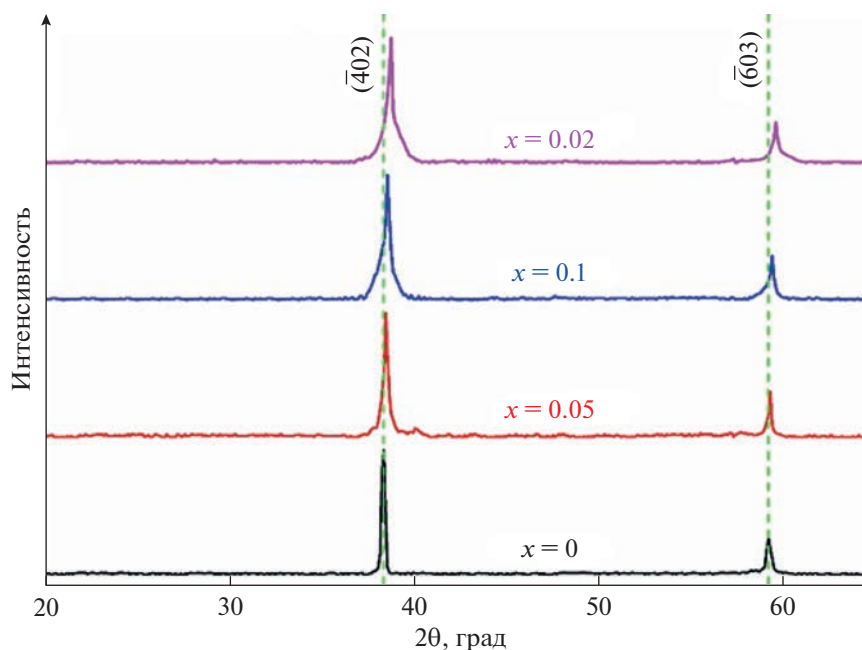


Рис. 4. Дифрактограммы пленок $\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ с различным содержанием алюминия.

их формы — с круглых на вытянутые конусообразные.

РФА тонких пленок $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$

Структура пленок $\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ была исследована с помощью дифракции рентгеновского излучения (рис. 4). Пленка чистого оксида галлия показывает моноклинную структуру ($\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$), принадлежащую к пространственной группе $C_{2/m}$ с параметрами решетки $a = 12.23 \text{ \AA}$, $b = 3.04 \text{ \AA}$, $c = 5.80 \text{ \AA}$, $\beta = 103.70^\circ$ (PDF 00-043-1012). Элементарная ячейка $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ состоит из двух тетраэдров и двух октаэдров, среди которых тетраэдрический атом Ga координируется с четырьмя атомами O, а октаэдрический атом Ga координируется с шестью атомами O, которые называются тетраэдром $[\text{GaO}_4]$ и октаэдром $[\text{GaO}_6]$ соответственно. Атомы Al заменяют атомы Ga при легировании, и объем элементарной ячейки $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ уменьшается, а структура решетки искажается, так как Al имеет меньший ионный радиус ($0.51 \text{ \AA}$), чем Ga ($0.62 \text{ \AA}$).

Измерения дифракции рентгеновских лучей пленок $(\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ показали только одну фазу $\beta\text{-(Al}_x\text{Ga}_{1-x})_2\text{O}_3$ в исследуемом диапазоне легирования. Спектры XRD пленок показали два дифракционных максимума, относящиеся к Брегговскому отражению от плоскостей с индексами (-402) и (-603) . Обнаружено, что углы дифракции увеличиваются с увеличением содержания Al без появления каких-либо дополнительных максимумов. Это подтверждает, что атомы Al входят

в кристаллическую решетку Ga_2O_3 с образованием твердого раствора.

Для оценки искажения исходной решетки $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$ после введения алюминия были определены межплоскостные расстояния по формуле Брэгга:

$$2d \sin \theta = n\lambda, \quad (11)$$

где d — межплоскостное расстояние между кристаллами, θ — угол дифракции, λ — длина волны рентгеновского излучения, а n — порядок дифракции.

Для вычисления был взят наиболее интенсивный дифракционный максимум (-402) . Результаты показаны в табл. 1.

Можно видеть, что межплоскостное расстояние постепенно уменьшается с увеличением содержания Al по сравнению с чистым $\beta\text{-Ga}_2\text{O}_3$. Например, для пленки $(\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95})_2\text{O}_3$ межплоскостное расстояние для (-402) уменьшилось на $0.01 \text{ \AA}$. Для $(\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_2\text{O}_3$ — искажение кристалли-

Таблица 1. Рассчитанные из спектров XRD межплоскостные расстояния

Состав	$d_{(-402)}$
Ga_2O_3	2.35
$(\text{Al}_{0.05}\text{Ga}_{0.95})_2\text{O}_3$	2.34
$(\text{Al}_{0.1}\text{Ga}_{0.9})_2\text{O}_3$	2.33
$(\text{Al}_{0.2}\text{Ga}_{0.8})_2\text{O}_3$	2.32

ческой структуры стало еще более значительным и параметр d уменьшился примерно на 0.03 Å.

ВЫВОДЫ

На подложках из *c*-сапфира были получены тонкие пленки β-оксида галлия, легированные алюминием, при этом содержание оксида алюминия варьировалось от 0 до 20%. Увеличение концентрации Al в тонких пленках β-Ga₂O₃ приводит к увеличению размера структурных фрагментов, формирующих поверхность, а также их формы — с круглых на вытянутые конусообразные. Измерения дифракции рентгеновских лучей пленок (Al_xGa_{1-x})₂O₃ показали только одну фазу β-(Al_xGa_{1-x})₂O₃ в исследуемом диапазоне легирования. Спектры XRD пленок показали два дифракционных максимума, относящиеся к Брегговскому отражению от плоскостей с индексами (–402) и (–603). Обнаружено, что углы дифракции увеличиваются с увеличением содержания Al без появления каких-либо дополнительных максимумов. Это подтверждает, что атомы Al входят в кристаллическую решетку β-Ga₂O₃ с образованием твердого раствора.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 22-13-00053 “Разработка научных основ технологии получения хеморезистивных материалов для электронного носа на основе сложных наноструктурированных оксидных матриц”.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Ahmadi E., Oshima Y. // J. Appl. Phys. 2019. V. 126. № 16. P. 160901.
2. Peelaers H., Lyons J.L., Varley J.B., Van de Walle C.G. // APL Mater. 2019. V. 7. № 2. P. 022519.
3. Oshima T., Kato Y., Kawano N., Kuramata A., Yamakoshi S., Fujita S., Oishi T., Kasu M. // APEX. 2017. V. 10. № 3. P. 035701.
4. Zhang Y., Neal A., Xia Z., Joishi C., Johnson J.M., Zheng Y., Bajaj S., Brenner M., Dorsey D., Chabak K., Jessen G., Hwang J., Mou S., Heremans J.P., Rajan S. // Appl. Phys. Lett. 2018. V. 112. № 17. P. 173502.
5. Olivier J. and Poirier R. // Surf. Sci. 1981. V. 105. P. 347.
6. Ishizawa N., Miyata T., Minato I., Marumo F., Iwai S. // Acta Crystallogr. B. 1980. V. 36. P. 228.
7. Hill V.G., Roy R., Osborn E.F. // J. Am. Ceram. Soc. 1952. V. 35. P. 135.
8. Jaromin A.L., Edwards D.D. // J. Am. Ceram. Soc. 2005. V. 88. P. 2573.
9. Kaun S.W., Wu F., Speck J.S. // JVST A. 2015. V. 33. P. 041508.
10. Horie R. // J. Alloys Compd. 2021. V. 851. P. 156927.
11. Lee H., Liu J., Lee C. // IEEE Photon. Technol. Lett. 2018. V. 30. P. 549.
12. Wang X., Chen Z., Zhang F., Saito K., Tanaka T., Nishio M., Guo Q. // AIP Advances. 2016. V. 6. P. 015111.
13. Zhang F., Saito K., Tanaka T., Nishio M., Arita M., Guo Q. // Appl. Phys. Lett. 2014. V. 105. P. 162107.
14. Bhuiyan A.F.M.A. U., Feng Z., Johnson J.M., Huang H.-L., Sarker J., Zhu M., Karim M.R., Mazumder B., Hwang J., Zhao H. // APL Mater. 2020. V. 8. P. 031104.
15. Mochalov L.A., Logunov A.A., Kudryashov M.A. // Journal of Physics: Conference Series, 2021. V. 1967. № 1. P. 012037.
16. Mochalov L., Logunov A., Gogova D., Letnianschik A., Vorotyntsev V. // Optical and Quantum Electronics. 2020. V. 52. P. 510.
17. Mochalov L., Logunov A., Kudryashov M., Prokhorov I., Sazanova T., Yunin P., Pryakhina V., Vorotyntsev I., Malyshov V., Polyakov A., Pearton S.J. // J. Solid State Sci. Technol. 2021. V. 10. P. 073002.
18. Logunov A., Mochalov L., Gogova D., Vorotyntsev V. // International Conference on Transparent Optical Networks. 2019.
19. Mochalov L., Logunov A., Vorotyntsev V. // Sep. Purif. Technol. 2021. V. 258. P. 118001.
20. Mochalov L., Logunov A., Kitnis A., Gogova D., Vorotyntsev V. // Sep. Purif. Technol. 2020. V. 238. P. 116446.

УДК 544.556.1

РАЗРАБОТКА КИНЕТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ ПРЯМОГО ОКИСЛЕНИЯ БЕНЗОЛА В ФЕНОЛ КИСЛОРОДОМ В БАРЬЕРНОМ РАЗРЯДЕ

© 2023 г. А. Н. Очерedyко^а, *, А. В. Лещик^а, С. В. Кудряшов^а, А. Ю. Рябов^а

^а Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии нефти Сибирского отделения РАН, проспект Академический, 4, Томск-55, 634055 Россия

*E-mail: andrew@ipc.tsc.ru

Поступила в редакцию 27.04.2023 г.

После доработки 27.04.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Разработана упрощенная модель процесса окисления бензола кислородом в барьерном разряде. Предложена кинетическая схема окисления, отражающая реальный химизм процесса. Результаты моделирования подтверждают сделанные ранее предположения об основных стадиях процесса окисления бензола кислородом.

Ключевые слова: прямое окисление бензола, фенол, барьерный разряд, моделирование, кинетика

DOI: 10.31857/S002311932305008X, **EDN:** MYBAOH

ВВЕДЕНИЕ

Наряду с продолжающимся развитием и оптимизацией традиционных способов активации химических превращений компонентов углеводородного сырья отличные перспективы показывают методы активации физико-химических превращений путем электрофизического воздействия, например, в низкотемпературной плазме электрических разрядов, в частности, барьерного (БР) [1–3].

БР при комнатной температуре и атмосферном давлении характеризуется малой удельной плотностью тока и средней энергией электронов в 4–5 эВ, что позволяет преодолевать химическую стабильность молекул и осуществлять превращение веществ [1–3]. Основным препятствием, сдерживающим применение низкотемпературной плазмы электрических разрядов для целей органического и нефтехимического синтеза, является низкая селективность плазмохимических процессов, недостаточность данных по кинетике и механизмам превращений органических соединений. В связи с этим значительная часть исследований потенциально полезных плазмохимических процессов, связанная с задачами масштабирования, посвящена их физическому и химическому (кинетическому) моделированию на основе упрощающих допущений на разных этапах расчетов.

В работах [4–6] последовательно развивается способ увеличения селективности плазмохимических реакций с участием предельных и непредельных углеводородов в БР, заключающийся в подавлении процесса их полимеризации на поверхности электродов реактора. Ранее было про-

демонстрировано прямое окисление бензола кислородом и воздухом в БР в условиях эффективно-го удаления продуктов реакции из зоны его действия с высоким выходом фенола (до 77.3 мас. % в случае воздуха) [6]. Было сделано предположение о принципиальных стадиях механизма реакции. В данной работе предложена кинетическая модель прямого окисления бензола в фенол кислородом в БР, учитывающая основные стадии разрядного инициирования и стадии образования основных продуктов процесса.

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Экспериментальные результаты были получены на подробно описанной ранее установке с газоразрядным реактором [4, 5]. Газоразрядный плазмохимический реактор имел коаксиальную конструкцию с разрядной зоной длиной 11 см и объемом 7.3 см³. Концентрация бензола в исходном рабочем газе соответствовала равновесной при заданной температуре стенок реактора (20°C). Расход бензола составлял 0.26 см³/мин, кислорода — 60 см³/мин. Время контакта парогазовой смеси с разрядной зоной реактора составило 7.3 с. Давление — атмосферное. Частота повторения импульсов напряжения равнялась 400 Гц. Активная мощность БР равнялась 1.8 Вт. Основным продуктом окисления бензола на описанной установке является фенол (до 77.3 мас. %). В незначительном количестве обнаружены двухатомные фенолы (преимущественно гидрохинон). Также обнаружены *o*-гидроксифенил, бифе-

нил и другие соединения. Конверсия бензола в кислороде за один проход парогазовой смеси через реактор составила 0.7 мас. % [6].

МЕТОДИКА МОДЕЛИРОВАНИЯ

На основе сведений о развитии и протекании физико-химических процессов в низкотемпературной плазме разрядов атмосферного давления [1–3], о поведении углеводородов различных классов в плазме различных разрядов ранее [4, 5, 13] была предложена наиболее вероятная схема прямого окисления бензола кислородом в фенол в БР в условиях эффективного вывода продуктов реакции из разрядной зоны реактора.

Полное моделирование экспериментально наблюдаемого БР с учетом электроразрядных явлений и химизма процесса окисления сопровождается рядом трудностей, в первую очередь из-за недостатка исходных данных, например, констант скорости реакций с участием электронов, возбужденных и заряженных частиц и т.д. [1–3, 7–11]. Поэтому БР рассмотрен упрощенно [2, 14], а весь процесс окисления бензола кислородом в БР грубо представлен в виде последовательности следующих стадий:

1) Взаимодействие электронов БР с молекулами реакционного газа, образование возбужденных молекул, радикалов (фенильного радикала, атомарного кислорода).

2) Реакции радикалов, возбужденных частиц с молекулами реакционного газа (образование конечных продуктов).

При проведении расчетов для стадии разрядного инициирования электронно-молекулярные взаимодействия условно рассматривали без участия электронов, что позволило связать микроскопические параметры плазмы (функции распределения электронов по энергиям, скорость дрейфа электронов, средняя энергия электронов, константы скорости электронно-молекулярных столкновений) и экспериментально регистрируемые параметры импульса напряжения, питающего разряд. Для оценки микроскопических параметров плазмы использовали экспериментальные и литературные данные, доступные базы данных [6–12], программу Bolsig+ [15].

Для моделирования кинетики химических реакций применяли бесплатный для академических и образовательных учреждений программный пакет Kintecus [16]. При подборе реакций кинетической схемы окисления бензола кислородом в БР принимали во внимание следующие основные направления превращений молекул исходной газовой смеси:

1) Диссоциацию молекул кислорода и бензола под действием электронов БР;

2) Взаимодействие образованных частиц с неактивированными молекулами исходной газовой смеси;

3) Образование фенола и двухатомных фенолов как основных конечных продуктов;

4) Образование побочных продуктов окисления бензола;

5) “Деактивацию” прочих частиц, образующихся на всех направлениях.

Реакции, упрощенно отражающие химизм процесса плазмохимического окисления бензола кислородом (табл. 1), выбирались на основе результатов оценки потери энергии электронов БР на возбуждение различных состояний молекул в смеси паров бензола с кислородом, литературных данных и уже известных результатов проведенных ранее исследований плазмохимических превращений углеводородов различных классов в условиях БР [4, 5, 13].

Следует отметить, что в упрощенной кинетической модели процесса окисления бензола кислородом в БР для оценки правильности выдвинутых ранее предположений об основных стадиях механизма учитывались только реакции, протекающие в газовой фазе. Реакции, которые могут протекать на границе раздела газообразной и жидкой фаз (пленка бензола, стекающая по стенкам вертикального реактора) или в жидкой фазе в объеме жидкого бензола на данном этапе исследований не учитывались.

РЕЗУЛЬТАТЫ

Результаты моделирования представлены в табл. 2. Также для сравнения в ней приведены полученные ранее значения величин селективности образования продуктов (в мол. %) окисления бензола кислородом в БР при температуре стенок реактора 20°C [6].

Из таблицы видно, что расчетные данные находятся в удовлетворительном согласии с экспериментальными. Так, расчетные величины селективности образования фенола и двухатомных фенолов ниже, чем было зафиксировано в эксперименте. Соотношение величин образования фенола и двухатомных фенолов выше для модели, чем в эксперименте, т.е. фенола образуется больше в модельном процессе. Причиной расхождения результатов моделирования могут быть не принимаемые во внимание на начальных этапах работы направления превращения образованных на стадии разрядного инициирования частиц.

В модель процесса окисления бензола кислородом в БР были введены реакции образования озона из кислорода и далее его взаимодействия с двойной связью молекулы бензола с образованием озонида. Из модели следует, что к концу прохода исходной газовой смеси через разрядную зону величина концентрации озона и озонида не

Таблица 1. Основные реакции механизма процесса окисления бензола кислородом в БР

Реакция	Константа скорости реакции	Источник данных
$O_2 \rightarrow 2\dot{O}$	$9.60 \times 10^{-4} \text{ с}^{-1}$	Расчет
$\dot{O} + O_2 + O_2 \rightarrow O_3 + O_2$	$6.00 \times 10^{-34} \text{ см}^6 \text{ молекул}^{-2} \text{ с}^{-1}$	[2]
$C_6H_6 + \dot{O} \rightarrow C_6H_5OH$	$2.30 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[17]
$C_6H_5OH + \dot{O} \rightarrow C_6H_4(OH)_2$	$2.30 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[18]*
$C_6H_6 + O_3 \rightarrow \text{озонид}$	$1.72 \times 10^{-22} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[18]
$C_6H_6 \rightarrow C_6H_5\cdot + H\cdot$	$2.00 \times 10^{-3} \text{ с}^{-1}$	Расчет
$C_6H_5\cdot + O_2 \rightarrow \text{продукты}$	$1.20 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	[18]
$H\cdot + O_2 + O_2 \rightarrow HOO\cdot + O_2$	$4.08 \times 10^{-32} \text{ см}^6 \text{ молекул}^{-2} \text{ с}^{-1}$	[19]– [21]
$HOO\cdot + O_3 \rightarrow 2O_2 + HO\cdot$	$2.05 \times 10^{-15} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	
$HOO\cdot + HO\cdot \rightarrow H_2O + O_2$	$1.10 \times 10^{-10} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	
$HO\cdot + O_3 \rightarrow HOO\cdot + O_2$	$7.30 \times 10^{-14} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	
$H\cdot + O_3 \rightarrow HO\cdot + O_2$	$2.92 \times 10^{-11} \text{ см}^3 \text{ молекул}^{-1} \text{ с}^{-1}$	

* – по аналогии с реакцией образования фенола.

Таблица 2. Результаты моделирования процесса окисления бензола кислородом в реакторе с БР

Продукт	Селективность образования, % мол.	
	эксперимент	расчет
Фенол	90.5	84.1
Двухатомные фенолы	9.5	5.7
Другое	—*	10.2
Соотношение величин мольной селективности образования		
Фенол : Двухатомные фенолы	9.6	12.7

* – не рассчитано из-за не полностью идентифицированных продуктов.

превышает порядка 10^{-7} мол/см³ (рис. 1), что позволяет пренебречь образованием озона и реакциями с его участием.

Образованием воды практически также можно пренебречь, т.к. ее концентрация ко времени выхода газовой смеси из разрядной зоны не превышает 6×10^{-1} мол/см³.

Также по результатам моделирования было замечено, что к концу прохода исходной смеси через реактор концентрация фенильных, водородных и гидропероксидных радикалов сохраняется на довольно высоком уровне (рис. 1). Эти данные свидетельствуют о сохраняющейся во времени активности системы и косвенно подтверждают полученные ранее результаты об образовании осадка в среде воздуха, постепенно затухающем в течение двух суток [6]. Кроме того, на основе этих данных логично предположить, что образование фенола и двухатомных фенолов продолжается и в

объеме жидкой пленки бензола после действия разряда, что может привести к дополнительному образованию фенолов, которое фиксировалось хроматографически, и объясняет более низкие концентрации фенолов, полученные в расчете за время нахождения смеси в разрядной зоне реактора.

В дальнейшей работе по моделированию процесса окисления необходимо уточнить состав реагирующих частиц, образующихся на стадии разрядного инициирования реакций, в том числе колебательно-возбужденных молекул и радикалов, учесть возможные жидкофазные реакции.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Разработана упрощенная модель процесса окисления бензола кислородом в барьерном разряде. Предложена кинетическая схема окисления

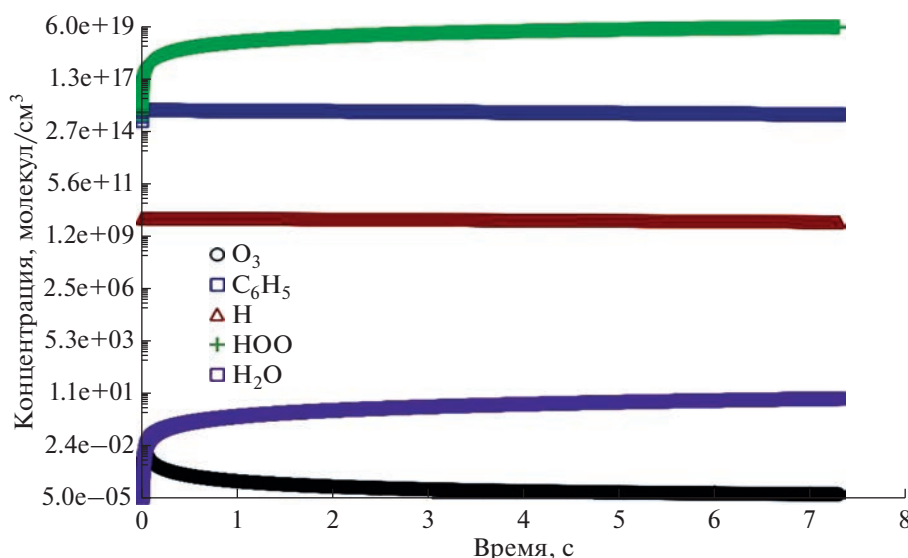


Рис. 1. Концентрации частиц на выходе из разрядной зоны (логарифмическая шкала).

бензола кислородом в барьерном разряде, отражающая реальный химизм процесса. Результаты моделирования подтверждают сделанные ранее предположения об основных стадиях процесса окисления бензола кислородом: образующийся на стадии разрядного инициирования атомарный кислород, взаимодействуя с молекулами бензола, напрямую образует фенол и в дальнейших реакциях — двухатомные фенолы; фенильный радикал участвует в образовании побочных продуктов; образованием озона, воды и их участием процессе можно пренебречь.

Полученные экспериментальные и теоретические данные по превращению углеводородов в БР являются научной основой для разработки нового поколения процессов переработки углеводородного сырья, отвечающих принципам “зеленой химии” и снижения “углеродного следа”.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках государственного задания ИХН СО РАН, финансируемого Министерством науки и высшего образования Российской Федерации (проект FWRN-2021-0003).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Fridman A. Plasma chemistry. New York: Cambridge University Press, 2012. 978 p.
2. Самойлович В.Г., Гибалов В.И., Козлов К.В. Физическая химия барьерного разряда. Москва: МГУ, 1989. 174 с.
3. Kogelschatz U. // Plasma Chem. Plasma P. 2003. V. 23. № 1. P. 1.
4. Кудряшов С.В., Рябов А.Ю., Сироткина Е.Е. и др. // Химия высоких энергий. 2003. Т. 37. № 3. С. 220.
5. Kudryashov S., Ryabov A., Shchyogoleva G. // J. Phys. D: Appl. Phys. 2016. V. 49. P. 025205.
6. Ochered'ko A.N., Kudryashov S.V., Ryabov A.Yu., et al. // High Energ. Chem. 2022. V. 56. № 4. P. 284.
7. Kraus M., Egli W., Haffner K., et al. // Phys. Chem. Chem. Phys. 2002. V. 4. № 4. P. 668.
8. Lovascio S., Blin-Simian N., Magne L., et al. // Plasma Chem. Plasma P. 2015. V. 35. № 2. P. 279–301.
9. Istadi I., Amin N.A.S. // Chem. Eng. Sci. 2007. V. 62. № 23. P. 6568.
10. Yang Y. // Plasma Chem. Plasma P. 2003. V. 23. № 2. P. 283.
11. Non-thermal plasma techniques for pollution control / ed. Penetrante B.M., Schultheis S.E. Berlin, Heidelberg: Springer Berlin Heidelberg, 1993. 421 p.
12. Viehland database. URL: <http://www.lxcat.net> (дата обращения 25.04.2023).
13. Bugaev S.P., Kozirev A.V., Kuvshinov V.A., et al. // Plasma chem. Plasma P. 1998. V. 18. № 2. P. 247.
14. Kovács T. // Plasma Chem. Plasma P. 2009. V. 30. № 1. P. 207.
15. Hagelaar G.J.M., Pitchford L.C. // Plasma Sources Sci. T. 2005. V. 14. № 4. P. 722.
16. Kintecus. URL: www.kintecus.org. (дата обращения: 25.04.2023).
17. Taatjes C.A., Osborn D. L., Selby T.M., et al. // J. Phys. Chem. A. 2010. V. 114. № 9. P. 3355.
18. Tanaka K., Ando M., Sakamoto Y., et al. // Int. J. Chem. Kinet. 2012. V. 44. P. 41.
19. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., et al. // Atmos. Chem. Phys. 2004. V. 4. № 6. P. 1461.
20. Turányi T., Nagy T., Zsély I.G., et al. // Int. J. Chem. Kinet. 2012. V. 44. № 5. P. 284.
21. Atkinson R., Baulch D.L., Cox R.A., et al. // J. Phys. Chem. Ref. Data. 1989. V. 18. № 2. P. 881.

УДК 541.64+621.384.5

ТОЛЩИНА МОДИФИЦИРОВАННОГО СЛОЯ ПОЛИМЕРОВ, ОБРАЗУЮЩЕГОСЯ ПОД ВОЗДЕЙСТВИЕМ НИЗКОТЕМПЕРАТУРНОЙ ПЛАЗМЫ

© 2023 г. А. Б. Гильман^а, *, М. С. Пискарев^а, А. А. Кузнецов^а

^а Институт Синтетических полимерных материалов им. Н.С. Ениколопова
Российской академии наук, ул. Профсоюзная, 70, Москва, 117393 Россия

*E-mail: plasma@ispm.ru, gilmanab@gmail.com

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 16.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Рассмотрены представленные в литературе экспериментальные данные по глубине обработки полимерных пленок с использованием низкотемпературной плазмы. Изменение химического состава и структуры по глубине образцов исследовали с помощью современных экспериментальных методов — рентгенофотоэлектронной спектроскопии, вторичной ионной эмиссии и трансмиссионной электронной микроскопии; прецизионное травление осуществляли с помощью кластерного пучка Ar^+2500 , глубину кратера измеряли методом профилометрии. Было установлено, что толщина модифицированного слоя составляет ≤ 50 нм и сравнительно мало зависит от природы полимеров.

Ключевые слова: модифицирование поверхности, низкотемпературная плазма, глубина обработки, рентгенофотоэлектронная спектроскопия, вторичная ионная эмиссия, трансмиссионная электронная микроскопия, прецизионное травление кластерным пучком Ar^+2500 , профилометрия

DOI: 10.31857/S0023119323050030, **EDN:** LIFROI

В настоящее время полимерные материалы широко используют в различных отраслях промышленности, однако, как правило, поверхность полимеров, обладающих многими ценными свойствами, является гидрофобной с низкими контактными и адгезионными свойствами, тогда как для практического применения необходимо существенное улучшение указанных характеристик. Одним из наиболее перспективных и экологически чистых методов изменения поверхностных свойств полимерных материалов является воздействие низкотемпературной плазмы. Этот метод широко используется и выпускается большое разнообразие промышленных установок [1–6].

Одним из важных преимуществ данного метода модифицирования полимеров считается то, что изменениям структуры и морфологии подвергается поверхность материала и тонкий приповерхностный слой, толщина которого составляет от нескольких десятков нм до $\sim 1\text{--}2$ мкм [7–11]. При этом объемные свойства модифицированного полимера не изменяются. Следует отметить, что в научной литературе крайне мало экспериментальных исследований, подтверждающих данное положение, и большинство из них появилось лишь в последнее десятилетие, что связано, по-видимому, с

развитием сложных экспериментальных методик изучения поверхности.

В данном обзоре проведено рассмотрение основных экспериментальных методик и результатов современных исследований толщины модифицированного в низкотемпературной плазме слоя полимеров.

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ТОЛЩИНЫ МОДИФИЦИРОВАННОГО В ПЛАЗМЕ СЛОЯ ПОЛИМЕРОВ

Метод трансмиссионной электронной микроскопии в сочетании с методами вторичной ионной эмиссии и рентгенофотоэлектронной спектроскопии [12]

Первая работа, в которой была определена толщина модифицированного в плазме слоя полимера, было исследование пленки полиэтилентерефталата (ПЭТ) толщиной 20 мкм, модифицированной в ВЧ-разряде в атмосфере аргона при давлении 6.67 Па и энергии разряда $5.22\text{--}23.3$ Дж/м². Методом РФЭС было установлено, что при воздействии плазмы эфирная группа превращается в карбоксильные и гидроксильные группы, возможно также образование первичных и вторичных аминов. Соотношение О/С для модифицированных пленок

имеет более низкие значения, чем у исходной и возрастает с увеличением давления Ar. Толщина слоя со значительными изменениями состава, определенная методом вторичной ионной эмиссии (SIMS) с использованием спектрометра ATOMIKA (A-DIDA 3000, ионы цезия) составляет от 3 до 7 нм и уменьшается по мере увеличения давления аргона. Граница раздела между модифицированным слоем и объемом пленки не резкая. Для идентификации модифицированного слоя методом трансмиссионной электронной микроскопии (прибор Hitachi H-600, энергия 100 кВ) была проведена реакция с парами осмиевой кислоты, которая приводит к его окрашиванию, для экспериментов использовали поперечные срезы пленок. Толщина модифицированного слоя была хорошо видна и составляла ~20 нм. Авторы полагали, что именно эта величина наиболее точно характеризует толщину обработанного в плазме слоя пленки ПЭТ.

Комбинация методов рентгенофотоэлектронной спектроскопии и атомно-силовой микроскопии [13]

Толщину модифицированного слоя пленки политетрафторэтилена (ПТФЭ) определяли с использованием комбинации метода рентгенофотоэлектронной спектроскопии (РФЭС) и атомно-силовой микроскопии (АСМ), ионное травление было выполнено непосредственно в установке РФЭС. Во время травления периодически записывали спектры РФЭС, в результате была получена зависимость атомных концентраций элементов от времени травления. Для определения скорости травления пленки ионное травление проводили в том же режиме, но с наложением маски для покрытия половины образца. Глубину, сформированную ионным травлением, измеряли методом АСМ, а скорость травления определяли как отношение глубины ко времени травления. На основе полученного значения скорости травления зависимость атомной концентрации кислорода в пленке от времени травления была преобразована в отношение атомной концентрации кислорода по глубине. Объектом исследования служила пленка ПТФЭ толщиной 50 мкм (ГОСТ 24222-80, Пластполимер, Санкт-Петербург), обработанная на аноде в разряде постоянного тока при давлении плазмообразующего газа (воздуха) в реакционной камере ~20 Па, токе разряда 50 мА и времени 60 с. Были использованы рентгеновский фотоэлектронный спектрометр HI Quantera, атомно-силовой микроскоп Veeco Dimension V и аргоновая пушка (2 кэВ) для травления. Анализ профилей АСМ показал, что в среднем скорость травления составляла 15 ± 5 нм/мин. Было установлено, что сигнал от атомов кислорода при глубине травления 40–50 нм приближается к пределу обнаружения,

который составляет 0.1%, толщина модифицированного слоя пленки ПТФЭ составляла 40–50 нм.

Сочетание метода времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов и рентгенофотоэлектронной спектроскопии [14]

Для изучения глубины обработки и поверхностной структуры пленок полиэтилена низкой плотности (НППЭ), модифицированных в разряде атмосферного давления, было использовано сочетание методов времяпролетной масс-спектрометрии вторичных ионов (ToF-SIMS) и рентгенофотоэлектронной спектроскопии.

В экспериментах использовали пленку НППЭ толщиной 50 мкм (Goodfellow, UK), обработку проводили в ВЧ-разряде (27.12 МГц, 80 Вт, 30–300 с) в атмосфере Ar/H₂O или Ar/D₂O. ToF-SIMS поверхности образца и эксперименты по профилированию молекулярной глубины проводили с использованием прибора ION-TOF TOF.SIMS 5 (Munster, Германия) с Bi-LMIG (жидкометаллическая ионная пушка), или с Ar-GCIB (газовым кластерным ионным пучком). Первичные источники ионов были установлены под углом 45° к поверхности, вторичные ионы собирали от летного анализатора рефлекторного типа, расположенного перпендикулярно поверхности образца. Для калибровки масс-спектров положительных ионов были выбраны CH₃⁺, C₂H₅⁺, C₃H₁₁⁺ и C₆H₁₁⁺, а для калибровки масс-спектров отрицательных ионов – CH₃[–], C₂[–], C₃H[–] и C₄H[–].

Проведенные исследования с использованием комбинированного протокола ToF-SIMS/РФЭС как на поверхности, так и внутри первых десятков нанометров, показали, что существуют две различные тенденции окисления для обработанных НППЭ в зависимости от времени и расположения образцов. Используемый метод позволил исследовать постепенный переход функционализированного полимера на поверхности к исходному материалу по глубине до ~18 нм.

Метод одноволновой эллипсометрии и модель процесса модифицирования в плазме с определением толщины обработанного слоя [15]

Для определения толщины модифицированного в плазме слоя полимера была рассмотрена модель процесса на основании полученных авторами экспериментальных данных. Объектом исследования служили пленки синдиотактического полипропилена (ПП) толщиной 130 ± 5 нм, осажденные на подложке из кремния. Модифицирование осуществляли в ВЧ-разряде (13.56 МГц, 200–300 Вт) в атмосфере аргона. Изменение толщины слоя ПП за счет травления в разряде при разной мощности и положении подложки изме-

ряли методом одноволновой эллипсометрии ($\lambda = 632.8$ нм). Авторы рассматривали следующую эллипсометрическую модель поверхности полимера, подвергнутого воздействию плазмы: слой аморфного углерода, образовавшийся за счет ионной бомбардировки; шероховатый слой и слой, модифицированный за счет УФ-излучения плазмы. При таком подходе поверхностные процессы описываются с точки зрения вероятности выхода травление—сшивание как функция падающих потоков энергии ионов аргона и ультрафиолетовых фотонов, а модель ионного пучка хорошо согласуется с результатами плазменного травления. Полученные в экспериментах результаты свидетельствуют, что углеродный слой составляет ~ 3 нм, а далее наблюдается модифицированный шероховатый слой толщиной от 5 до 20 нм в зависимости от условий (время, мощность разряда в Ar), под которым определяется исходный ПП. Эксперимент свидетельствует, что воздействия плазмы в течение 30 с достаточно для полного проявления рассмотренных в модели слоев.

Комбинация методов ATR-FTIR, эллипсометрии и рентгенофотозлектронной спектроскопии [16]

Для определения толщины слоя модифицированных в плазме атмосферного давления пленок ароматических полимеров (полистирол, поли(4-метилстирол), поли(α -метилстирол), (толщина 400 мкм), а также полипропилена (ПП), полиметилметакрилата (ПММА) и поливинилового спирта (ПВС) толщиной 200 мкм, использовали комбинацию методов РФЭС, ATR-FTIR и эллипсометрии. Питание плазмохимического реактора осуществлялось при частоте тока 23 кГц, потребляемая мощность составляла <0.1 Вт/см². Было показано, что долгоживущие активные частицы, генерируемые в плазме атмосферного давления, а также УФ-излучение вызывают существенные изменения структуры ароматических полимеров на глубине до ≤ 20 нм. Наблюдается разрушение ароматических колец и образование эфирных, сложноэфирных и органических азотсодержащих групп. Глубина обработки ПП, ПММА и ПВА в этих условиях составляет несколько нанометров, но имеет место заметное распыление полимерных пленок.

Сочетание метода рентгенофотозлектронной спектроскопии с прецизионным травлением кластерным пучком Ar^+2500 и профилометрией [17, 18]

Сочетание методов РФЭС и прецизионного травления кластерным пучком Ar^+2500 было использовано для определения толщины модифицированного слоя пленок полиэтилентерефталата (ПЭТФ) и поливинилтриметилсилана (ПВТМС). Рабочая РФЭС система — PHI5500 VersaProbeII

(ULVAC-PHI. INC, Kanagawa, Япония), для послойного травления применяли кластерную аргонную пушку Ar^+2500 с ионным кластерным источником Ar^+2500 (GCIB). Для измерения глубины кратеров травления до и после обработки пленок в разряде постоянного тока проводили измерения профилометром (Alpha-Step IQ (KLA-Tencor, США)).

Объектом исследования служила промышленная двухосноориентированная пленка ПЭТФ марки PETLAIN BT 1010 E (“Superfilm”, Турция) толщиной 40 мкм. Модифицирование осуществляли в разряде постоянного тока на аноде и катоде, в качестве рабочего газа использовали фильтрованный воздух (~ 15 Па, 50 мА, 50 с) [17]. Экспериментально определяли скорость травления пленки, которую затем использовали в опытах по измерению глубины обработки. Глубину обработки в плазме находили по восстановлению концентраций элементов и соотношений пиков в спектрах высокого разрешения C1s и O1s до значений, характерных для исходной пленки. Было установлено, что экспериментально определенная толщина модифицированного слоя пленки ПЭТФ, модифицированной в разряде постоянного тока на аноде и на катоде, составляет ≤ 20 нм.

Пленки ПВТМС, осажденные на подложке из кремния, модифицировали в разряде постоянного тока на аноде, рабочим газом служил фильтрованный атмосферный воздух (20 Па, ток разряда 50 мА, время обработки 30 с). Было найдено, что обработка в плазме приводит к существенному изменению химического состава поверхности: содержание углерода заметно уменьшается, содержание кислорода резко возрастает, а координация кремния из фрагментов Si[4C] превращается в Si[4O]. Методом послойного травления пучком кластерных ионов аргона были изучены изменения химического состава пленки ПВТМС по глубине [18]. Травление проводили до момента, пока спектр C1s не станет подобным спектру исходного полимера. В результате было установлено, что модифицированный слой имеет градиентную структуру, а его глубина составляет ~ 50 нм.

ВЫВОДЫ

Экспериментальные данные, полученные для пленок полимеров различной химической природы с использованием комплексов современных физико-химических методов исследования (рентгенофотозлектронная спектроскопия, вторичная ионная эмиссия, трансмиссионная электронная микроскопия, эллипсометрия, ATR-FTIR, прецизионное травление кластерным пучком Ar^+2500 , профилометрия) свидетельствуют, что воздействие низкотемпературной плазмы на полимерные пленки

приводит к изменениям химического состава на глубине от нескольких нанометров до ≤ 50 нм.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена при поддержке Министерства науки и образования РФ, номер темы FFSM-2021-0006.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Oehr C., Wertheimer M.R. // Plasma Proc. Polym. 2022. V. 19. 2277025.
2. Tudoran C., Roşu M.-C., Coroş M. // Plasma Proc. Polym. 2020. V. 17. № 8. 2000046.
3. Weltmann K.-D., Kolb J.F., Holub M., Uhrlandt D. et al. // Plasma Proc Polym: Spec. Iss. The Future of Plasma Science, 2019. V. 16. № 1. 1800118.
4. Cvelbar U., Walsh J.L., Černák M., de Vries H.W. et al. // Plasma Proc Polym: Spec. Iss. The Future of Plasma Science, 2019. V. 16. № 1. 1700228.
5. Bekeschus S., Favia P., Robert E., Von Woedtke T. // Plasma Proc Polym: Spec. Iss. The Future of Plasma Science. 2019. V. 16. № 1. 1800033.
6. Iqbal M., Dinh D.K., Abbas Q., Imran M., Sattar H., Ahmad A.U. // Surfaces. 2019. V. 2. P. 349.
7. Modification of Polymer Properties / Eds. C.F. Jasso-Gastinel, J.M. Kenny, 2017. William Andrew. 232 p.
8. Plasma Science and Technology – Progress in Physical States and Chemical Reactions / Ed. by Mieno T., 2016. InTech. 574 p.
9. Desmet T., Morent R., De Geyter N., Leys C., Schacht E., Dubruel P. // Biomacromolecules. 2009. V. 10. P. 2351.
10. Кутепов А.М., Захаров А.Г., Максимов А.И. Вакуумно-плазменное и плазменно-растворное модифицирование полимерных материалов. 2004. Москва: Наука. 496р.
11. Энциклопедия низкотемпературной плазмы. / Вводный том IV. Под ред. Форткова В.Е., 2000. Москва: Наука. С. 393.
12. Nakayama Y., Soeda F., Ishitani A., Ikegami T. // Polym. Eng. Sci. 1991. V. 31. № 11. P. 812.
13. Яблоков М.Ю., Соколов И.И., Малиновская О.С., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2013. Т. 47. № 1. С. 76. [Yablokov M.Yu., Sokolov I.V., Malinovskaya O.S., Gilman A.B., Kuznetsov A. A. // High Energy Chem. 2013. V. 47. № 1. P. 32.]
14. Cristaud V., Collette S., Tuccitto N., Poleunis C., Melchiorre L.C., Licciardello A., Reniers F., Delcorte A. // Plasma Proc. Polym. 2016. V. 13. № 11. P. 1106.
15. Corbella C., Pranda A., Portal S., delos Arcos T., Grundmeier G., Oehrlein G.S., von Keudell A. // Plasma Proc. Polym. 2019. V. 16. № 6. 1900019.
16. Luan P., Oehrlein G.S. // Plasma Proc. Polym. 2019. V. 16. № 11. 1900053.
17. Пискарев М.С., Скрылева Е.А., Сенатулин Б.Р., Гильман А.Б., Кузнецов А.А. // Химия высоких энергий. 2020. Т. 54. № 4. С. 325. [Piskarev M.S., Skryleva E.A., Senatulin B.R., Gilman A.B., Kuznetsov A.A. // High Energy Chemistry. 2020. V. 54. № 4. P. 299.]
18. Piskarev M., Skryleva E., Gilman A., Senatulin B., Zinoviev A., Syrtsova D., Teplyakov V., Kuznetsov A. // Coatings. 2021. V. 11. P. 1317.

НАНОДИСПЕРСНЫЕ СИСТЕМЫ И МАТЕРИАЛЫ

УДК 541.65/.654+541.17

КВАНТОВО-ХИМИЧЕСКОЕ ИССЛЕДОВАНИЕ СИНТЕЗИРОВАННЫХ УЛЬТРАДИСПЕРСНЫХ СТЕКОЛ $\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--V}_2\text{O}_5\text{--BaO}$

© 2023 г. С. Д. Плехович^а, А. Д. Плехович^б, А. М. Кутыин^б, А. В. Будруев^а

^а ФГАОУ ВО «Национальный исследовательский Нижегородский государственный университет им. Н.И. Лобачевского» Российская Федерация, пр. Гагарина, 23, Нижний Новгород 603950 Россия

^б Федеральное государственное бюджетное учреждение науки Институт химии высокочистых веществ им. Г.Г. Деятовых Российской академии наук, ул. Тропинина, 49, Нижний Новгород 603950 Россия

*E-mail: plekhovich@ihps-nnov.ru

Поступила в редакцию 23.03.2023 г.

После доработки 16.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Объект исследования — синтезированные по оригинальному варианту золь-гель метода ультрадисперсные висмут барий боратные стекла $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}x\text{BaO}\text{--}(80-x)\text{V}_2\text{O}_5$, $x = 5, 10, 20$ мол. % BaO, перспективные для получения функциональных стеклокристаллов, в частности, на основе алюмоиттриевого граната. ДСК анализ полученного шихтового материала с шаровыми частицами размером 0.5 мкм зафиксировал их стеклообразное состояние при температурах 450–475°C. Наличие стекла при столь малых размерах частиц позволило использовать т.н. кластерное приближение в квантово-химическом исследовании геометрической и электронной структуры стекол методом DFT/UB3LYP/LanL2DZ. Рассчитанные ИК спектры поглощения сопоставлены с экспериментальными спектрами полученных дисперсных образцов.

Ключевые слова: висмут барий боратное стекло, структурные фрагменты, ИК-спектр

DOI: 10.31857/S0023119323050108, **EDN:** MZDJPU

ВВЕДЕНИЕ

Оксид бора V_2O_5 — один из основных компонентов стеклообразующих смесей, при малых размерах катиона способен образовывать прочные связи с оксидами металлов в форме боратных солей [1]. В работах [2–5] показано, что боратные стекла прозрачны в значительной части видимого и ИК областях спектра, обладают большими значениями показателя преломления и оптической нелинейности третьего порядка $\chi^{(3)}$.

Исследования кристаллоборатов BiV_3O_6 и BaV_2O_4 в работах [6–9] показали, что по своим оптическим и физико-химическим характеристикам они обладают уникальными возможностями для создания нелинейно-оптических материалов. В работе [10] установлено, что увеличением содержания висмута в стеклообразующей системе $x\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}(95-x)\text{V}_2\text{O}_5\text{--}5\text{BaO}$ ($x = 20, 35, 50, 70$ мол. %) можно в широких пределах регулировать плотность стекла, увеличивая ее от 4.438 до 8.005 г/см³, а также изменять температуру кристаллизации соответственно от 650 до 400°C. Возрастание плотности с увеличением содержания Bi_2O_3 отмечено и в работе [11] для стекла $40\text{GeO}_2\text{--}20\text{Ga}_2\text{O}_3\text{--}40\text{BaO} : x\text{Bi}_2\text{O}_3$, однако при этом темпе-

ратура стеклования (T_g), показатель преломления и ширина запрещенной зоны уменьшаются. В этой работе также найдена геометрия структурного элемента Bi_2O_3 и стекла $\text{BGG--Bi}_2\text{O}_3$.

Известно [12], что при волновых числах $\nu < 500 \text{ см}^{-1}$ в спектрах соединений оксида висмута преобладают колебания, относящиеся к висмут-кислородным полиэдрам, в сравнении с колебаниями других структурных единиц. Частоты колебаний группы атомов $[\text{BO}_3]$ в боратах висмута лежат в пределах $\nu_s \sim 850\text{--}960 \text{ см}^{-1}$, $\nu_\gamma \sim 650\text{--}800 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as} \sim 1100\text{--}1450 \text{ см}^{-1}$, $\delta \sim 500\text{--}600 \text{ см}^{-1}$; а для тетраэдрической группы $[\text{BO}_4]$ характерны колебания при $\nu_s \sim 740\text{--}890 \text{ см}^{-1}$, $\nu_\gamma \sim 400\text{--}600 \text{ см}^{-1}$, $\nu_{as} \sim 1000\text{--}1150 \text{ см}^{-1}$, $\delta \sim 600 \text{ см}^{-1}$. Исследования структуры и геометрии кластеров $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$ ($n = 1\text{--}6$) в работе [13] методом квантовой химии DFT в сочетании с функционалом TPSSh показало, что глобальный минимум до $n = 3$ достигается при плоском строении $(\text{V}_2\text{O}_5)_n$, а для $n = 4\text{--}6$ дает каркасные структуры. Установлено, что устойчивость последних увеличивается с размером кластера.

В работе [14] исследованы теплоемкость, T_g и волюметрические характеристики в интервале температур 300–1000 К для стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3\text{--}$

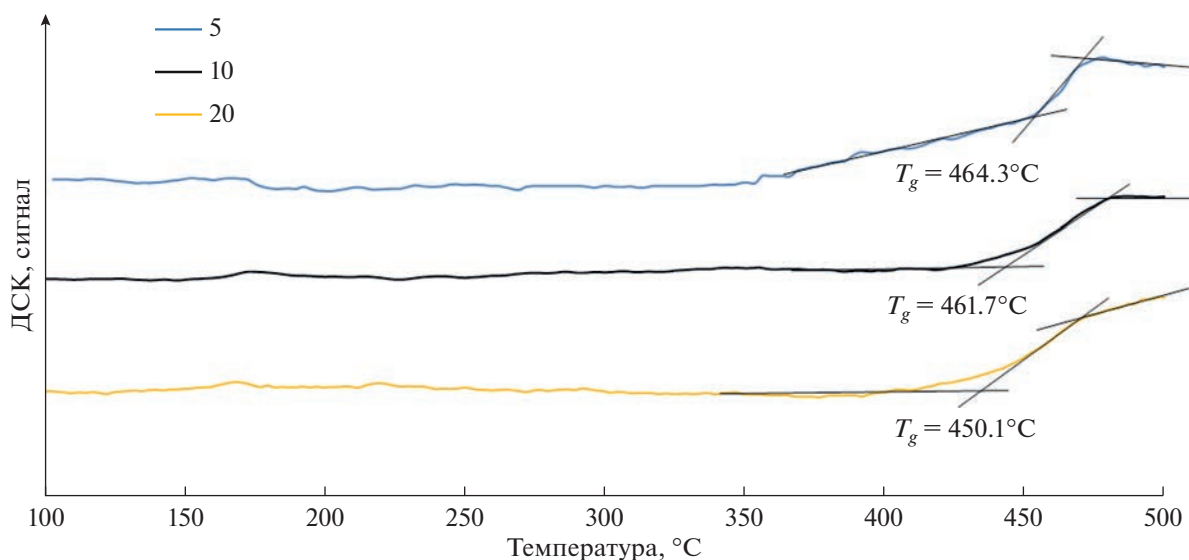


Рис. 1. Результат термического анализа дисперсных образцов $20\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{BaO}-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3$ при $x = 5, 10$ и 20 мол. % BaO на приборе Netzsch STA 409 PC Luxx в атмосфере азота при скорости нагрева $10^\circ\text{C}/\text{мин}$.

$x\text{BaO}-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3$, содержащих $x = 5, 10, 15$ и 20 мол. % BaO. По полученным данным с учетом установленных характеристик стеклования рассчитаны стандартные термодинамические функции. В работе [15] методом дифференциальной сканирующей калориметрии изучена кинетика кристаллизации в сочетании с последующим плавлением образовавшихся фаз с изменением состава стеклообразующей системы $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$ для $x = 5, 10, 15, 20$ мол. %. Кристаллические фазы определялись методом РФА.

Таким образом, исследование строения, спектральных свойств стекла $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}$, совместимого по оптическим, теплофизическим и физико-химическим свойствам с кристаллической фазой алюмоиттриевого граната является актуальной задачей для создания стеклокристаллов оптического назначения.

ИСПОЛЬЗУЕМЫЕ МЕТОДЫ И ПОДХОДЫ

Порошки стекол $\text{Bi}_2\text{O}_3-\text{B}_2\text{O}_3-\text{BaO}$ получали растворением прекурсоров $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3$, H_3BO_3 , $\text{Ba}(\text{NO}_3)_2$ квалификации ОСЧ в бидистиллированной воде в заданном мольном соотношении, что обеспечивало гомогенизацию компонентов на молекулярном уровне.

Подготовленную жидкую смесь компонентов после интенсивного перемешивания направляли в разработанную лабораторную установку, сочетающую последовательные зоны ультразвукового распыления, реакционно-термического превращения жидкофазной аэрозоли в ультрадисперс-

ную шихту и зону ее электростатического улавливания и компактирования в термостатированной коаксиально цилиндрической камере. Получаемая таким способом шихта требуемого состава из частиц шаровой формы позволяет избежать введения дополнительных поверхностных и примесных дефектов — потенциальных центров кристаллизации стекол на стадии размола, присущей традиционному золь-гель методу синтеза шихтового материала.

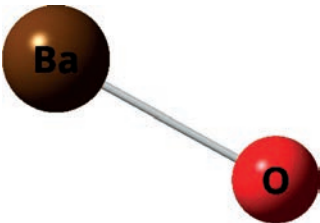
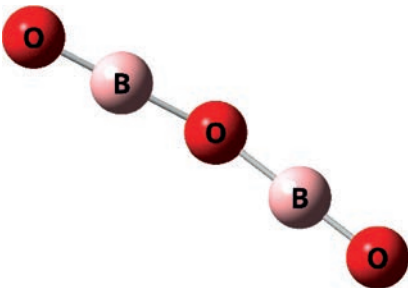
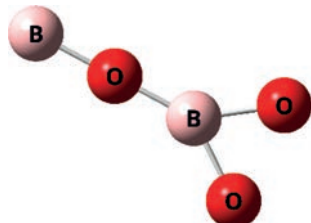
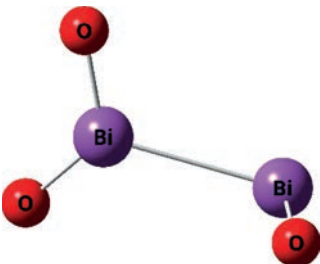
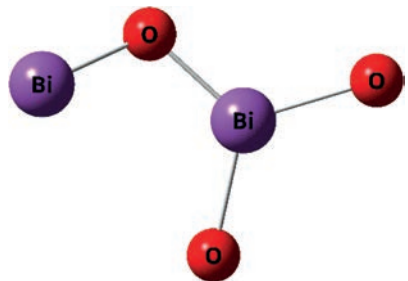
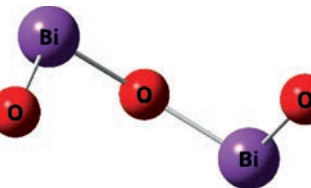
В реализованных условиях синтеза размер частиц не превышал 0.8 мкм с распределением по размеру ± 0.3 мкм. Отметим, что размер получаемых частиц, который контролировался методом DLS, может быть уменьшен разбавлением исходного жидкого раствора.

Представленные на рис. 1 результаты исследования полученной шихты боратов бария и висмута трех составов методом дифференциальной сканирующей калориметрии по наличию характерных для стекол переходов из стекла в переохлажденный расплав при температурах выше $450-470^\circ\text{C}$ для трех составов свидетельствуют о стеклообразном состоянии полученного шихтового материала даже при наноразмерных частицах.

ИК-спектры тонких слоев порошков стекол измерены на Фурье-спектрофотометре “Shimadzu IR Prestige-21” в диапазоне $4000-400\text{ см}^{-1}$.

Заметим, что используемый в работе кластерный подход к теоретическому построению сетки стекла может отразить схожее влияние краевых эффектов на ИК-спектр при шаровой форме

Таблица 1. Геометрия структурных единиц оксидов в стеках состава $20\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{BaO}-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3$ ($x = 5, 10$ и 20 мол. % BaO)

BaO	B_2O_3	B_2O_3
		
Bi_2O_3	Bi_2O_3	Bi_2O_3
		

стеклообразных микрочастиц, отличающийся от спектра массивных образцов [15].

Оптимальные структуры исследуемых стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{BaO}-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3$, содержащих $x = 5, 10$ и 20 мол. % BaO найдены при использовании квантовохимической программы Gaussian03 [16] по методу DFT с функционалом uB3LYP [17, 18] и базисным набором LanL2DZ, который наиболее подходит для расчетов с требуемой точностью соединений, содержащих в своем составе элементы Hf–Bi, H, Li–La.

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Стекло в сопоставлении с кристаллом обладает сходным ближним порядком и построено из структурных единиц с практически равными: координационными числами (КЧ) одинаковых атомов, длинами и прочностью однотипных связей, а также близкими валентными углами. Несмотря на сходство указанных характеристик, наблюдаемые явления размягчения стекол, их вязкое течение, происходящие при температурах ниже температуры плавления соответствующих кристаллов [19], определяются большим разнообразием строения структурных фрагментов непрерывной неупорядоченной сетки (ННС) стекла и их взаимной трансформацией.

Геометрия простейших оксидных структур B, Ba, Bi представлена в табл. 1. Кроме одной очевидной конфигурации оксида бария, для B_2O_3 установлены две возможности в расположении атомов, а для Bi_2O_3 – три.

Г. Келлер [20] предположил, что структура боратного стекла состоит из одинаковых борксолевых колец, образованных структурными единицами BO_3 . Развивая идею Г. Келлера, Я. Круг-Моэ предположил, что боратные стекла состоят

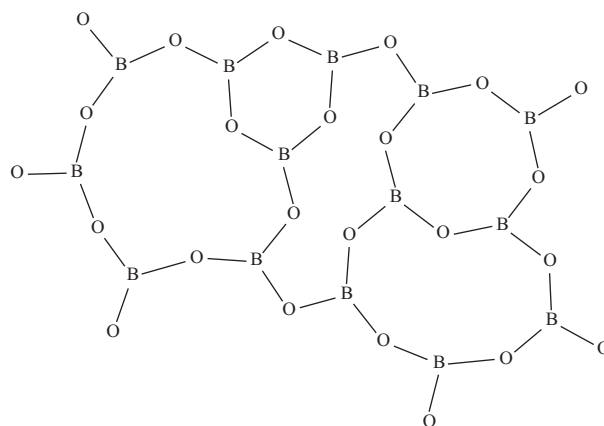
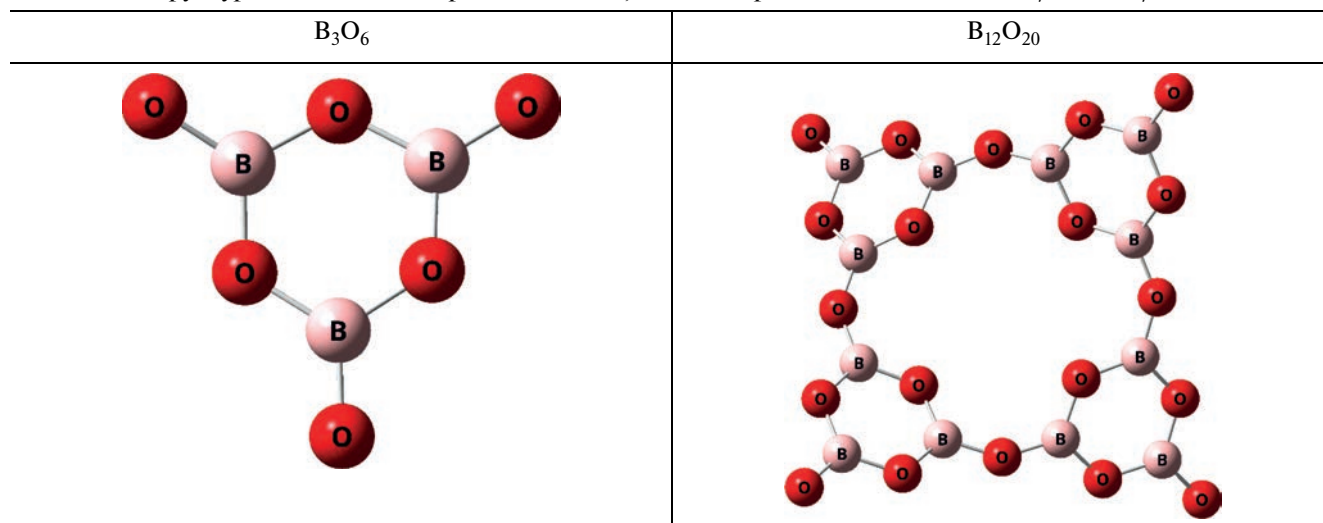
**Рис. 2.** Сетка боратного стекла согласно предположению Г. Келлера и Я. Круг-Моэ.

Таблица 2. Структурные элементы боратного стекла, оптимизированные методом DFT/uB3LYP/LanL2DZ

из неупорядочно соединенных бороксольных колец, геометрия которых схематично показана на рис. 2.

Похожие элементы структуры боратного стекла с квантово-химической оптимизацией геометрии представленные в табл. 2.

Расчет пространственных структур стекол исследуемых составов проводили, используя гео-

метрию структурных элементов согласно табл. 1, 3. Координируя эти элементы между собой, получили геометрические структуры соответствующие исследуемому составу, затем производили расчет ИК-спектра методом DFT\uB3LYP\LanL2DZ и сопоставляли его с ИК-спектром, полученным экспериментальным методом рис. 3. Таким образом рассчитаны геометрии кластеров (табл. 3) для со-

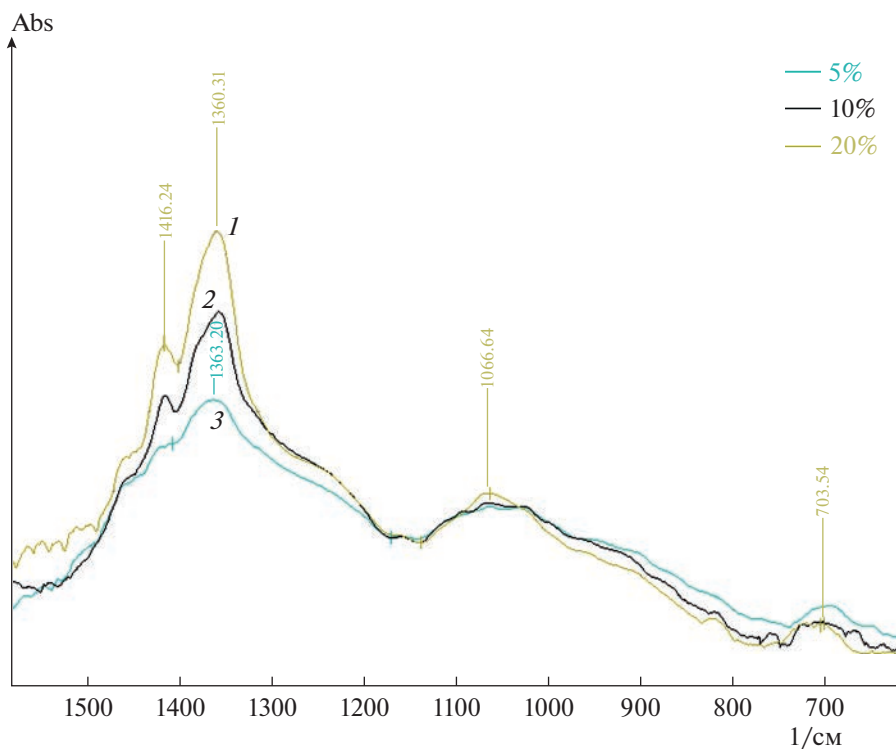
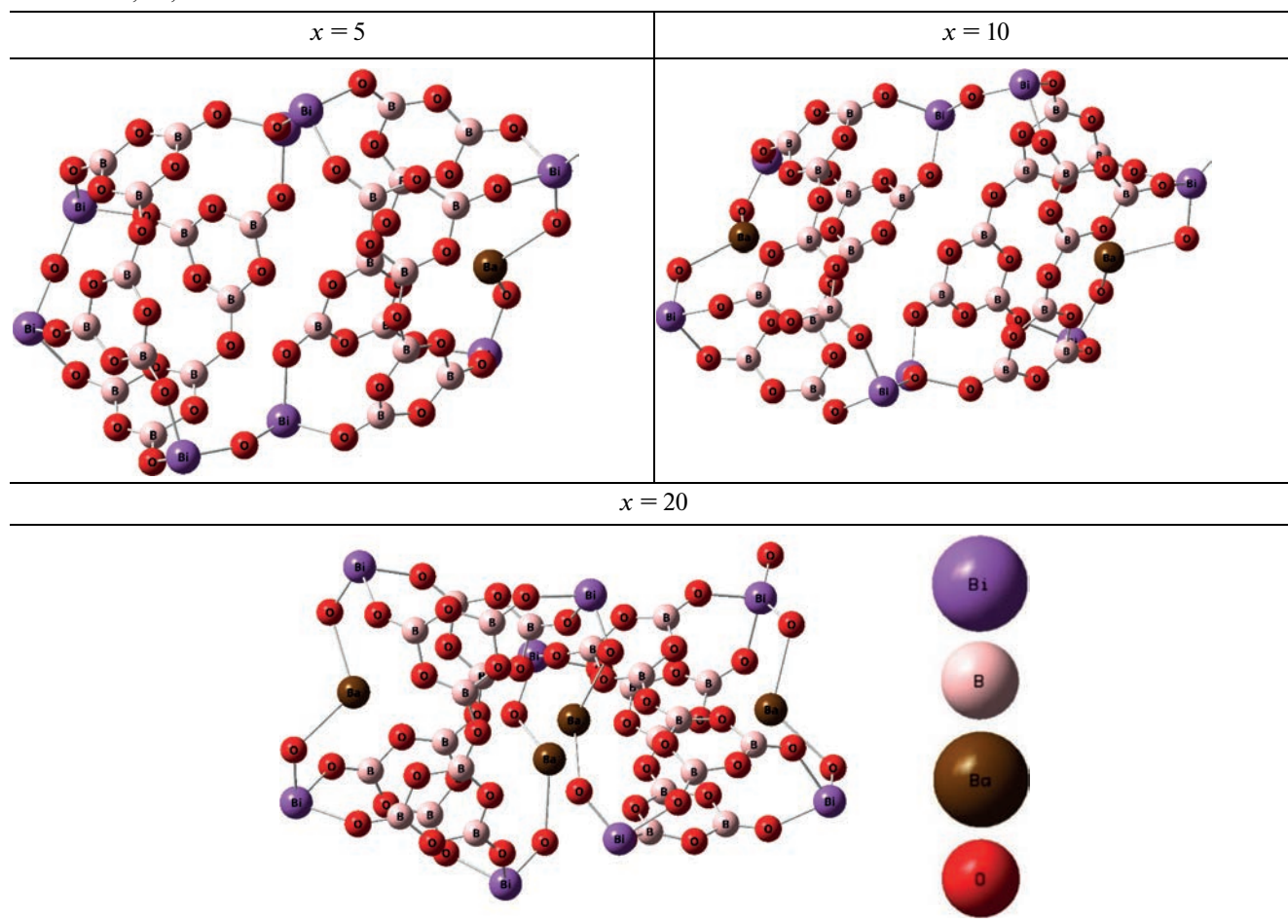


Рис. 3. Экспериментальные ИК-спектры поглощения стекол $20Bi_2O_3-(80-x)B_2O_3-xBaO$, $x = 20$ (кривая 1), $x = 10$ (2), $x = 5$ (3) мол. % BaO.

Таблица 3. Рассчитанные пространственные структуры стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$ в зависимости от состава $x = 5, 10, 20$ мол. % BaO**Таблица 4.** Рассчитанные и экспериментальные значения волновых чисел в спектре исследуемых стекол

Волновое число, см^{-1}			Описание колебательных полос
расчет	измеренные	измеренные в работе [21]	
650–750	700	720–750	Симметричные валентные колебания Bi–O в пирамидальных структурных единицах
1000–1060	1060	990–1080	Валентные колебания в боратных группах
1100–1200	—	1200	Валентные колебания по связям B–O в группах, содержащих BO_3
1300–1400	1300–1500	1300–1500	Асимметричные валентные колебания по связям B–O в группах BO_3

ставов: $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$ при $x = 5, 10, 20$ мол. %.

Для всех квантовохимически исследованных составов стекол прослеживается наличие групп, геометрически сходных с группами из табл. 2. Для

подтверждения геометрической структуры стекол найденной методом DFT/uB3LYP/LanL2DZ в рамках того же метода рассчитаны их ИК-спектры. Приемлемое соответствие рассчитанных характерных значений волновых чисел, экспери-

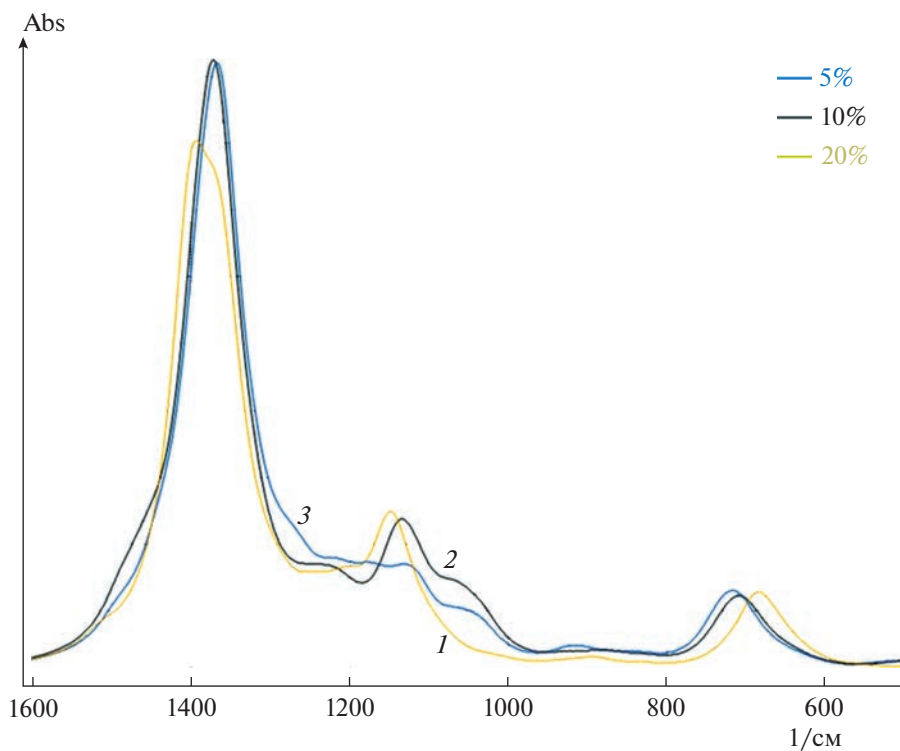


Рис. 4. ИК-спектры стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$, вычисленные по структурам, приведенным в табл. 3, при $x = 20$ (кривая 1), $x = 10$ (2), $x = 5$ (3) мол. % BaO.

Таблица 5. Энергия переходов и длина волны поглощения

Энергетический переход	Энергия перехода, эВ	Длина волны поглощения, нм
$x = 5: 20\text{Bi}_2\text{O}_3-75\text{B}_2\text{O}_3-5\text{Ba}$		
S_1-S_3	3.09	401
S_1-S_4	3.23	384
S_1-S_5	3.27	379
S_1-S_6	3.32	374
$x = 10: 20\text{Bi}_2\text{O}_3-70\text{B}_2\text{O}_3-10\text{Ba}$		
S_1-S_3	3.13	396
S_1-S_4	3.26	380
S_1-S_5	3.30	376
S_1-S_6	3.35	371
$x = 20: 20\text{Bi}_2\text{O}_3-60\text{B}_2\text{O}_3-20\text{Ba}$		
S_1-S_6	3.05	406
S_1-S_{12}	3.22	385

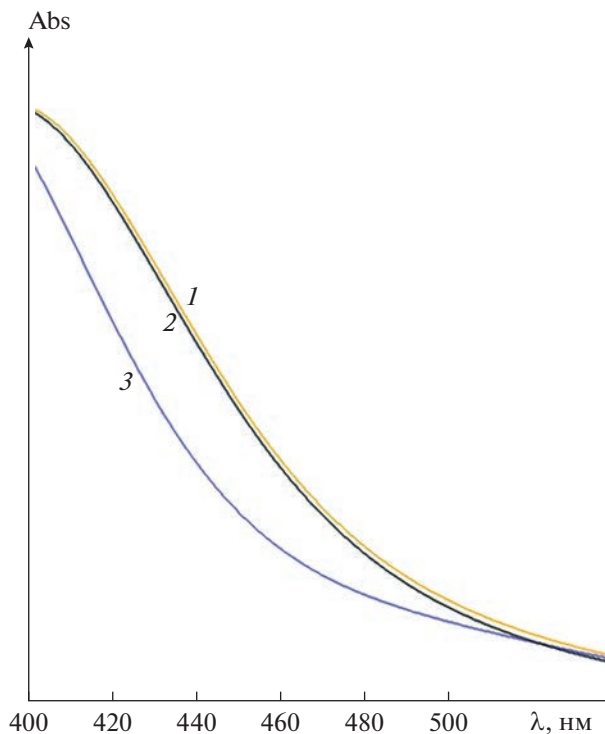


Рис. 5. Теоретически рассчитанный UV-Vis спектр для стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$, $x=20$ (кривая 1), $x=10$ (2), $x=5$ (3) мол. % BaO.

ментально полученных и литературных данных из работы [21] для аналогичной стеклообразующей системы, которые представлены в табл. 4, показывают, что кластерное приближение учитывает структурные особенности исследуемых стекол, в свою очередь, отражаемые их колебательным спектром.

Для стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3-x\text{BaO}$ на рис. 4 приведены теоретически рассчитанные ИК-спектры с характерными полосами поглощения при значениях волновых чисел: 1418, 1363, 1063, 1030, 701 см^{-1} при $x=5$; 1416, 1357, 1068, 702 см^{-1} при $x=10$; 1416, 1360, 1067, 725 см^{-1} при $x=20$.

В рассчитанном ИК-спектре наблюдаются полосы поглощения в интервалах волновых чисел 1300–1400, 1100–1200, 1000–1060, 650–750 см^{-1} . Вид колебаний соответствует данным табл. 4.

При оптимальной геометрии кластеров тем же методом TD-SCF/DFT/B3Lyp/LanL2DZ вычислены энергии их электронных уровней в синглетном состоянии. Наиболее интенсивные по величине энергетические переходы между уровнями представлены в табл. 5.

В качестве сопоставления с известными данными [23] отметим, что для висмутосиликатных стекол с добавками оксидов тяжелых металлов SrO, BaO или PbO характерно наличие четырех

полос поглощения: 235, 320, 494, 541 нм, а по данным работы [24] в стеклах, содержащих Bi_2O_3 обнаружены УФ полосы поглощения с наибольшими значениями вблизи 300, 400, 450, 700 нм. Для исследуемых в нашей работе стекол (рис. 5) обнаружено смещение края полосы поглощения в длинноволновую область с увеличением содержания BaO, что соответствует данным работы [24].

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экспериментально установленное наличие стеклофазы в ультрадисперсных образцах висмут барий боратных стекол $20\text{Bi}_2\text{O}_3-x\text{BaO}-(80-x)\text{B}_2\text{O}_3$ $x=5, 10, 20$ мол. % BaO с частицами шаровой формы обуславливает возможность использования т.н. кластерного подхода, способного отразить влияние краевых эффектов на ИК-спектр при квантовохимическом моделировании наноразмерных частиц. Построены ИК и электронные (UV-Vis) спектры. Установлены значения энергии переходов между основным S_0 уровнем и возбужденными синглетными уровнями ($S_1, S_3, S_4, S_5, S_{12}$). Для характерных полос поглощения в ИК-области проведено сравнение полученных волновых чисел с экспериментально определенными значениями. Полученные результаты подтверждают возможность построения теоретических моделей на основе квантовой химии для описания геометрической структуры, а также колебательной и электронной характеристики наноразмерных стеклообразующих систем.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа поддержана Российским Научным Фондом (РНФ), грант № 20-73-10110.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Lee Y.I., Lee J.H., Hong S.H., Park Y. // Solid State Ionics, 204. V. 175(1–4) P. 687–690.
2. Hasu H., Ito T., Hase H., Matsuoka J., Kamiya K. // J. Non-Cryst. Solids, 1996. V. 204. № 1. P. 78–82.
3. Becker P. // Cryst. Res. Technol., 2003. V. 38. № 1. P. 74–82.
4. Ehrt D. // Phys. Chem. Glasses, 2006. V. 47. № 6. P. 669–674.
5. Motke S.G., Yawale S.P. // Bull. Mater. Sci., 2002. № 25. P. 75–78.
6. Hellwig H., Liberty J., Bohaty L. // Solid State Commun., 1999. 109. P. 249.
7. Chen C., Wu B., Jiang A., You G. // Scientia B. 1985. 26. P. 235.
8. Egorysheva A.V., Skorikov V.M. // Inorg. Mater. 2009. V. 45. № 13. P. 1461.
9. Fedorov P.P., Kokh A.E., Kononova N.G. // Russ. Chem. Rev. 2002. V. 714. P. 651.
10. Egorysheva A.V., Volodin V.D., Skorikov V.M. // Inorganic Materials. 2008. V. 44. № 11. P. 1261–1265.

11. Dubuis S., Messaddeq S.H., Ledemi Y., Côté A., Messaddeq Y. // Optical Materials Express, 2021. V. 11. № 8. P. 2560–2575.
12. Egorysheva A.V., Burkov V.I., Kargin Yu.F., Plotnichenko V.G., Koltashev V.V. // Kristallografiya, 2005. V. 50. № 1. P. 165–174.
13. Li L., Cheng L. // J. Chem. Phys., 2013. V. 138. 094312.
14. Плехович А.Д., Ростоккина Е.Е., Кошкина М.Е., Балужева К.В., Игнатова К.Ф., Кутьин А.М. // Неорганические материалы. 2022. Т. 58. № 7. С. 763–770.
15. Plekhovich A.D., Kut'in A.M., Rostokina E.E., Komshina M.E., Balueva K.V., Ignatova K.F., Shiryayev V.S. // Journal of Non-Crystalline Solids. 2022. V. 588. P. 121629.
16. Gaussian R.A., Frisch M.J., Trucks G.W., Schlegel H.B., Scuseria G.E., Robb M.A., Cheeseman J.R., Scalmani G., Barone V., Mennucci B., Petersson G.A. et al. // Gaussian, Inc., Wallingford CT. 2003.
17. Becke A.D. // The Journal of Chemical Physics, 1993. V. 98. P. 5648–5652.
18. Lee C., Yang W., Parr R.G. // Physical Review B, 1988. № 37. P. 785–789.
19. Miehlich B., Savin A., Stoll H., Preuss H. // Chemical Physics Letters. 1989. V. 157. P. 200–206.
20. Srinivasaraghavan R., Chandiramouli R., Jeyaparakash B.G., Seshadri S. // Spectrochim. Acta, Part A. 2013. V. 102. P. 242–249.
21. Egorysheva A.V., Skorikov V.M., Volodin V.D., Myslitskii O.E., Kargin Yu.F. // Russian Journal of Inorganic Chemistry. 2006. V. 51. № 12. P. 1956–1960.
22. Krogh-Moe J. // J. Non-Cryst. Solids. 1969. V. 1. P. 269–284.
23. Feng He, Zijun He, Junlin Xie, Yuhui Li // Am. J. Anal. Chem. 2014. V. 5. P. 1142–1150.
24. Marzouk M.A., ElBatal H.A., Ezz ElDin F.M. // Silicon, V. 5. № 4. P. 283–295.
25. Marzouk M.A., ElBatal F.H. // Appl. Phys. A. 2014. V. 115. P. 903–912.
26. Chen F. // J. Wuhan Univ. Technol.-Mat. Sci. 2009. V. 24. P. 716–720.

КРАТКИЕ СООБЩЕНИЯ ФОТОХИМИЯ

УДК 544.52

ФОТОХИМИЧЕСКИЕ СВОЙСТВА ПОЛИФТОРАЛКИЛИРОВАННОГО ХЛОРИНА В СОСТАВЕ ПЕРФТОРУГЛЕРОДНОЙ НАНОЭМУЛЬСИИ

© 2023 г. М. Т. Нгуен^{a, b}, И. Д. Бурцев^a, А. Е. Егоров^a, А. А. Маркова^{a, b, *},
Е. А. Зевакин^c, В. А. Кузьмин^a

^a Институт биохимической физики им. Н.М. Эмануэля РАН, ул. Косыгина, 4, Москва, 119334 Россия

^b Институт элементоорганических соединений им. А.Н. Несмеянова РАН, ул. Вавилова, 28, Москва, 119334 Россия

^c Институт геохимии и аналитической химии им. В.И. Вернадского РАН, ул. Косыгина, 19, Москва, 119334 Россия

*E-mail: alenmark25@gmail.com

Поступила в редакцию 10.05.2023 г.

После доработки 10.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

DOI: 10.31857/S0023119323050078, EDN: WPGCSI

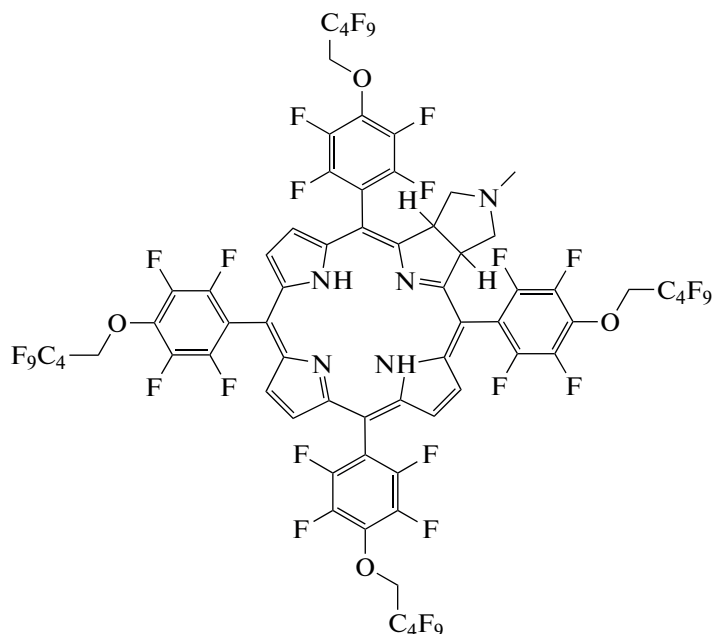
Жидкие перфторуглероды (ПФУ) химически инертны и способны растворять значительно большее по сравнению с водой количество кислорода. Данные свойства позволяют рассматривать эмульсии ПФУ в качестве перспективного способа доставки фотосенсибилизаторов (ФС) и кислорода для кислородозависимых методов терапии, в частности, для фотодинамической терапии (ФДТ) [1]. Описаны ПФУ-содержащие наноразмерные композиции с различными ФС, позволяющие провести ФДТ *in vitro* и *in vivo* при повышенной оксигенации [2]. В их структуре ФС расположен на границе ПАВ и ПФУ. В данной работе исследованы фотохимические свойства модифицированного хлорина, размещенного внутри фторной фазы эмульсии ПФУ (дисперсная фаза – 0.5 мМ раствор ФС в смеси 2 : 1 перфтордекалина (ПФД) и перфторметилциклогексилпиперидина (ПМЦП), стабилизатор – 2.6% проксанол-268, дисперсионная среда – 0.9% раствор NaCl) [3].

В качестве ФС был использован N-метилпирролидин-аннелированный мезо-5,10,15,20-тетракис[2,3,5,6-тетрафторо-4-(1H,1H-перфторпентил-1-окси)фенил]хлорин (далее – фторхлорин), синтез которого описан в [3]. Наличие полифторалкилированных заместителей в структуре ФС обеспечивает его растворимость в ПФУ [4]. Непосредственный контакт ФС с молекулярным кислородом в одной фазе позволяет увеличить эффективность генерации цитотоксического синглетного кислорода для противоопухолевой ФДТ *in vitro* как в нормоксии, так и в гипоксии [3].

Измерение спектров поглощения проводили на спектрофотометре Shimadzu UV3101PC (Япония) в кварцевых кюветках 1 × 1 см. Кинетику гибели

люминесценции исследовали методом коррелированного по времени счета единичных фотонов (TCSPC) с помощью спектрофлуориметра FluoTime 300 (PicoQuant, Германия). Для регистрации флуоресценции в диапазоне до 900 нм использовался фотоумножитель HCR 14-3500 NEG (FuG Electronic GmbH, Германия). Для регистрации люминесценции в диапазоне (1200–1400 нм) использовался фотоумножитель H10300A-45 (Hamamatsu, Япония). Возбуждение фторхлорина проводили лазерным источником ($\lambda_{\text{возб}} = 398$ нм) и ксеноновой лампой ($\lambda_{\text{возб}} = 650$ нм).

Кинетика гибели флуоресценции фторхлорина в ПФД моноэкспоненциальна со временем жизни 9.0 нс. В случае фторхлорина, включенного в ПФУ-наноэмульсию, кинетика гибели флуоресценции является двухэкспоненциальной со временами жизни $\tau_1 = 8.8$ нс (60.7%) и $\tau_2 = 6.8$ нс (39.3%). Время жизни долгоживущей компоненты совпадает со временем жизни флуоресценции фторхлорина в ПФУ, что указывает на то, что она соответствует флуоресценции фторхлорина во фторной фазе эмульсии. Короткоживущая компонента соответствует флуоресценции в водной фазе в составе мицелл ПАВ. Величина времени жизни флуоресценции второй компоненты больше, чем приведенные в литературе значения времен жизни ФС хлоринового ряда в водных средах (3–5 нс) [5–8]. Таким образом, установлено наличие ФС в мицеллах ПАВ и во фторной фазе, в которых и может происходить генерация синглетного кислорода при тушении триплетного состояния ФС.



Синглетный кислород образуется в результате переноса энергии с триплетного состояния фторхлорина на молекулярный кислород. Люминесценция синглетного кислорода была зарегистрирована в ближнем ИК диапазоне ($\lambda_{\text{макс}} = 1270$ нм) при возбуждении фторхлорина (5×10^{-6} М) в ПФУ на воздухе. Время жизни синглетного кислорода в ПФД составило 9.0 мс, что на 2–3 порядка превосходит таковое в воде (3.0–3.5 мкс [9]) и

в толуоле (17.4 мкс [10]), что согласуется с литературными данными, полученными в перфторгексане [11].

Установлено, что в перфторуглеродной фазе эмульсии время жизни синглетного кислорода значительно больше, чем в водной фазе, что, вероятно, способствует его эффективному взаимодействию с клеточными структурами в процессе ФДТ.

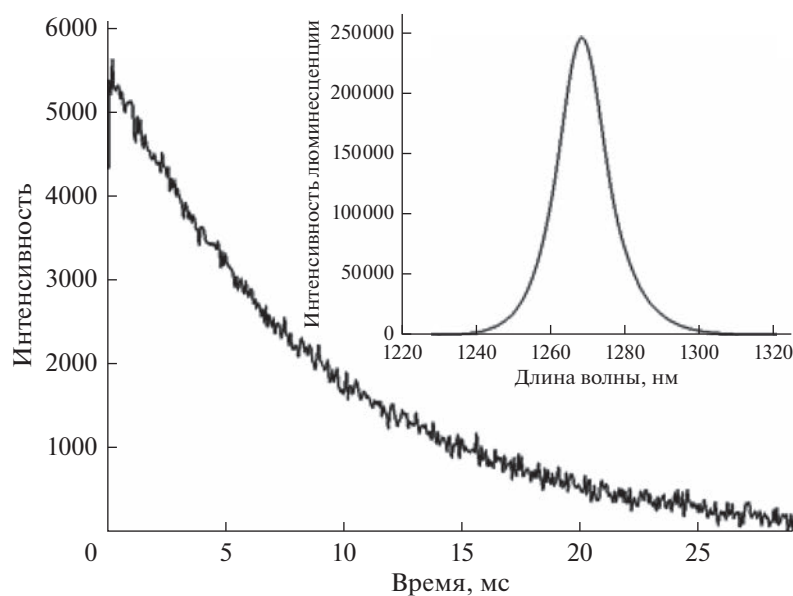


Рис. 1. Кинетика гибели $^1\text{O}_2$ при фотовозбуждении раствора фторхлорина (5 мкМ) в ПФД. Врезка: спектр люминесценции $^1\text{O}_2$ в ПФУ.

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Исследование выполнено за счет гранта Российского научного фонда № 21-73-00249, <https://rscf.ru/project/21-73-00249/>

Исследования выполнены с использованием оборудования ЦКП “Новые материалы и технологии” ИБХФ РАН.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Krafft M., Riess J.* // *Advances in Colloid and Interface Science*. 2021. V. 294. P. 102407.
2. *Day R., Sletten E.* // *Current Opinion in Colloid & Interface Science*. 2021. V. 54. P. 101454.
3. *Nguyen M.T., Guseva E., Ataeva A. et al.* // *International Journal of Molecular Sciences*. 2023. V. 24. № 9. P. 7995.
4. *Gladysz J., Curran D.* // *Tetrahedron*. 2002. V. 58. № 20. P. 3823.
5. *Roeder B., Wabnitz H.* // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 1987. V. 1. № 1 P. 103.
6. *Gorbunova I., Sasin M., Zhikhoreva A. et al.* // *Photonics*. 2022. V. 10. № 1. P. 9.
7. *Li L., Kodama K., Saito K. et al.* // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2002. V. 67. № 1. P. 51.
8. *Kuan C., Wacker M., Hackbarth S. et al.* // *Journal of Photochemistry and Photobiology B: Biology*. 2010. V. 101. № 3. P. 340.
9. *Rachele O., Jönsson O., Moor K. et al.* // *Chemical Reviews*. 2021. V. 121. № 7. P. 4100.
10. *Pineiro M., Carvalho A., Pereira M. et al.* // *Chemistry – A European Journal*. 1998. V. 4. № 11. P. 2299.
11. *Wilson S., Yurchenko M., Schuster D. et al.* // *Journal of the American Chemical Society*. 2002. V. 124. № 9. P. 1977.

УДК 544.54

РАДИОЛИТИЧЕСКОЕ ИНАКТИВИРОВАНИЕ МУТАГЕННОСТИ ПОНСО 4R В ВОДНОМ РАСТВОРЕ

© 2023 г. А. В. Пономарев^{a, *}, Е. М. Холодкова^a, И. В. Зотова^{b, c},
А. Р. Шумега^b, Е. И. Степченкова^{b, c}

^a Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН,
Ленинский просп. 31, Москва, 119071 Россия

^b Санкт-Петербургский государственный университет,
Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

^c Институт общей генетики им. Н.И. Вавилова РАН, Университетская наб., 7/9, Санкт-Петербург, 199034 Россия

*E-mail: ponomarev@ipc.rssi.ru

Поступила в редакцию 28.04.2023 г.

После доработки 15.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

Электронно-лучевая обработка 0.02 г/дм³ водного раствора азокрасителя Понсо 4R при дозе 1.5 кГр на воздухе приводит к полному устранению цветности и генотоксичности. Ключевым радиолитическим процессом является присоединение ОН радикалов к системе сопряженных связей красителя (образование ОН-аддуктов), что приводит к отщеплению боковых групп с более низкой энергией связи.

Ключевые слова: электронно-лучевая обработка, азокраситель, Ронсеау 4R, обесцвечивание, мутагенность

DOI: 10.31857/S002311932305011X, **EDN:** MZIVSK

Ароматические красители относятся к числу стойких соединений, обладающих высокой термодинамической стабильностью благодаря внутримолекулярному сопряжению химических связей. Их присутствие в водоемах чревато ухудшением прозрачности воды и, соответственно, ослаблением фотосинтеза, обеспечивающего естественное пополнение воды кислородом. Типичные природные микроорганизмы, живущие в водоемах, далеко не всегда способны обезвреживать ароматические красители [1, 2]. Более того, некоторые красители под действием солнечного света и растворенных примесей преобразуются в токсичные продукты. Например, водные растворы азокрасителя E124 (Ронсеау 4R), даже при длительном фотолизе солнечным светом, сохраняют мутагенность [3]. Поэтому обезвреживание красителей является одной из важнейших задач при очистки сточных вод. В настоящей работе рассматривается изменение генотоксичности азокрасителя Ронсеау 4R в процессе его электронно-лучевого обесцвечивания.

Облучали раствор 0.02 г/дм³ синтетического Ронсеау 4R (E124 – тринатрий (8Z)-7-оксо-8-[(4-сульфонатафталин-1-ил)гидразинилиден]нафталин-1,3-дисульфат, от Roha, Индия) в дистиллированной воде. Молярный коэффициент экстинкции

при 506 нм составлял 2600 м²/моль. Источником излучения служил линейный ускоритель электронов LINS-03-350-EURF (США). Облучение проводилось пучком электронов с энергией 3 МэВ в стеклянных пробирках при доступе воздуха и комнатной температуре. Электронные импульсы длительностью 4 мкс (0.88 Гр/импульс) повторялись с частотой 25 Гц, обеспечивая мгновенную мощность дозы 220 кГр/с и усредненную по времени мощность дозы 22 ± 2 Гр/с. Дозиметром служила сополимерная пленка (GSO (Certified Reference Material) № 7875-2000), легированная феназином. Оптическое поглощение растворов контролировали с помощью спектрофотометра Cary-100 UV-Vis (Agilent).

Мутагенность тестировали по методу Эймса с метаболической активацией и без нее [4, 5]. Использовались штаммы *Salmonella typhimurium*: TA97 (для учета мутаций со сдвигом рамки –1 в последовательности CCCCCC), TA98 (для учета мутаций со сдвигом рамки +1 в последовательности CGCGCGCG) и TA100 (для учета замен GGG → GAG). Для отрицательного контроля (NC) использовали дистиллированную воду. В тестах без метаболической активации положительный контроль (PC) для штаммов TA97 и TA98 осуществляли с помощью 2-нитрофлуорена (2 мкг на чашку Петри), а для штамма TA100 с помощью азида

Таблица 1. Мутагенность (число His⁺ ревертантов на чашку Петри) раствора E124 до и после облучения по отношению к трем штаммам *Salmonella typhimurium*. NC — отрицательный контроль; PC — положительный контроль

Штамм	TA97	TA98	TA100	TA97	TA98	TA100
Активация	Без метаболической активации			С метаболической активацией		
NC	201 ± 13	73 ± 8	202 ± 34	231 ± 24	78 ± 22	113 ± 12
E124, 0 кГр	516 ± 38*	2230 ± 341*	2670 ± 323*	461 ± 124	1866 ± 74*	2180 ± 428*
E124, 1.5 кГр	194 ± 19**	47 ± 2**	126 ± 17**	237 ± 32	37 ± 8**	99 ± 18**
PC	428 ± 63*	705 ± 66*	861 ± 130*	559 ± 59*	538 ± 28*	687 ± 189*

* — отличается от NC (уровень значимости $p < 0.05$). ** — отличается от необлученного E124 ($p < 0.05$) и не отличается от NC ($p > 0.05$).

натрия (2 мкг на чашку). В тестах с метаболической активацией (10% фракция S9 печени крысы и кофакторы ферментов печени) положительный контроль осуществляли с помощью 2-аминоантрацена (5 мкг на чашку) для всех штаммов. Для каждого образца использовали по три параллельных опыта. В завершении каждого теста подсчитывали среднее число колоний ревертантов His⁺ (гистидина), стандартный разброс результатов и статистическую значимость различий (по t -критерию Стьюдента). Цитотоксичность растворов тестировали с использованием аналогичного подхода, за исключением того, что использовали разбавленную клеточную суспензию (200–500 КОЕ на чашку вместо 10^8) и среду с высоким содержанием гистидина (50 мкг/см³).

Ранее [6] было показано, что радиолитическое водного раствора 0.02 г/дм³ E124 приводит к его необратимому обесцвечиванию. Доза, необходимая для двукратного снижения окраски, составляет около 0.27 кГр, а наблюдаемый выход обесцвечивания составляет около 0.08 мкмоль/Дж. Вследствие малой концентрации красителя, его радиолитические превращения происходят по механизму косвенного действия излучения, т.е. в реакциях с радикалами, генерируемыми за счет радиолитического распада воды [7]. В присутствии кислорода, Н и гидратированный электрон быстро превращаются в сравнительно инертные $O_2^{\cdot-}$ и $HO_2^{\cdot}$, тогда как радикал ОН, нереакционноспособный по отношению к кислороду, может эффективно присоединяться к ароматическому красителю с образованием ОН-аддукта. Такой механизм существенно отличает электронно-лучевую обработку от фотолиза, при котором энергия света поглощается непосредственно молекулами красителя.

Дальнейшие тесты на цитотоксичность и генотоксичность проводили в полностью обесцвеченном растворе, облученном при дозе 1.5 кГр. Проверка цитотоксичности показала, что статистически значимого снижения выживаемости клеток как в исходном, так и в облученном растворе, не наблю-

дается. То есть, при концентрации 0.02 г/дм³ краситель E124 нетоксичен и его радиолитическое расщепление не приводит к цитотоксичным продуктам. Однако исходный раствор E124 проявляет мутагенную активность (табл. 1).

Мутагенность необлученного раствора E124 и образца PC достоверно отличается от мутагенности образца NC ($p < 0.05$). В свою очередь, облученный раствор E124 не обладает мутагенными свойствами и не показывает существенных отличий от образца NC ($p > 0.05$). Отсюда следует, что пищевой краситель E124 в 0.02%-ном водном растворе изначально является неспецифическим мутагеном и без метаболической активации вызывает $G \rightarrow A$ транзиции, а также мутации со сдвигом рамки +1 и –1. В присутствии активирующей фракции S9 печени крысы, E124 вызывает мутации в двух протестированных штаммах, TA98 и TA100. Однако электронно-лучевая обработка раствора E124 при дозе 1.5 кГр снижает его мутагенную активность до уровня спонтанного мутагенеза.

Длительный фотолиз солнечным светом не устраняет мутагенность раствора E124, поскольку в числе продуктов деградации присутствуют мутагенные ароматические амины и амиды (такие как сульфированные 2-(2-метилгидразинил)фенол, N-(нафталин-1-ил)ацетамид, N-(2-гидрокси-нафталин-1-ил)ацетамид и 1-(нафталин-1-иламино)этанол) [3]. Радиолитическое расщепление при весьма низкой поглощенной дозе, напротив, устраняет мутагенность. Во-первых, происходит снижение стабильности молекулы из-за вызванного радикалами повреждения внутримолекулярной системы сопряженных связей. Об этом свидетельствует обесцвечивание раствора. Во-вторых, молекула теряет боковые сульфогруппы, что снижает ее растворимость и, следовательно, подвижность в реакциях с ДНК. В-третьих, происходит расщепление связующего мостика $-N=N-$ между нафталиновыми звеньями. Причем это расщепление происходит без образования аминов или амидов.

Вероятность распада ОН-аддуктов по бимолекулярной реакции мала из-за низкой концентрации красителя, его низкого коэффициента диффузии и стерических затруднений. Соответственно, большая часть быстрых превращений ОН-аддукта протекает по механизму мономолекулярного распада или реакций псевдо-первого порядка с молекулами воды. Введение в нафталиновое звено нового заместителя (ОН) изменяет распределение электронной плотности, существовавшее до образования ОН-аддукта. Неспаренный электрон ОН-аддукта делокализован по остатку системы сопряжения, которая включает ароматические кольца, азо- и сульфогруппы. В то же время, энергия новой связи С—ОН намного выше энергии расщепления существующих связей С—N и С—S [8]. Таким образом, релаксация ОН-аддукта происходит за счет отщепления заместителя с более слабой связью (рис. 1). В этом случае неспаренный электрон оказывается на отщепленном фрагменте. Сходные диссоциативные процессы могли бы также происходить в отсутствие воздуха — за счет захвата гидратированного электрона или N радикала [7].

Сульфогруппа SO_3^- придает ароматическому красителю способность растворяться в воде [9], но ее связь с ароматическим звеном сравнительно слабая. Вследствие относительно большого размера и делокализации электронной плотности, сульфогруппа является энергетически выгодной уходящей группой. Элиминирование N_2 с образованием радикалов также является характерной реакцией азосоединений. Поэтому, некоторые из алифатических азосоединений используются в качестве удобных инициаторов радикальной полимеризации [9]. Введение в ароматическое звено электронодонорного заместителя ОН значительно облегчает и десульфирование и отщепление N_2 .

При дозе 1.5 кГр каждая растворенная молекула E124 может взаимодействовать с несколькими радикалами ОН и, таким образом, терять все боковые группы без образования мутагенных продуктов и интермедиатов. Происходит деградация хромоформной системы с отщеплением соединительного мостика и боковых заместителей за счет радикального присоединения новой функциональной группы ОН, энергия связи которой выше, чем у сульфогрупп и диазомостика. Исходно краситель E124 в 0.02% водном растворе является неспецифическим мутагеном. Без метаболической активации он индуцирует переходы $G \rightarrow A$, а также мутации со сдвигом рамки +1 и -1. В свою очередь, в присутствии ферментов печени он вызывает мутации первых двух типов. Индуцированное электронным пучком снижение окраски и мутагенности происходит параллельно и обусловлено одними и теми же радикальными процессами,

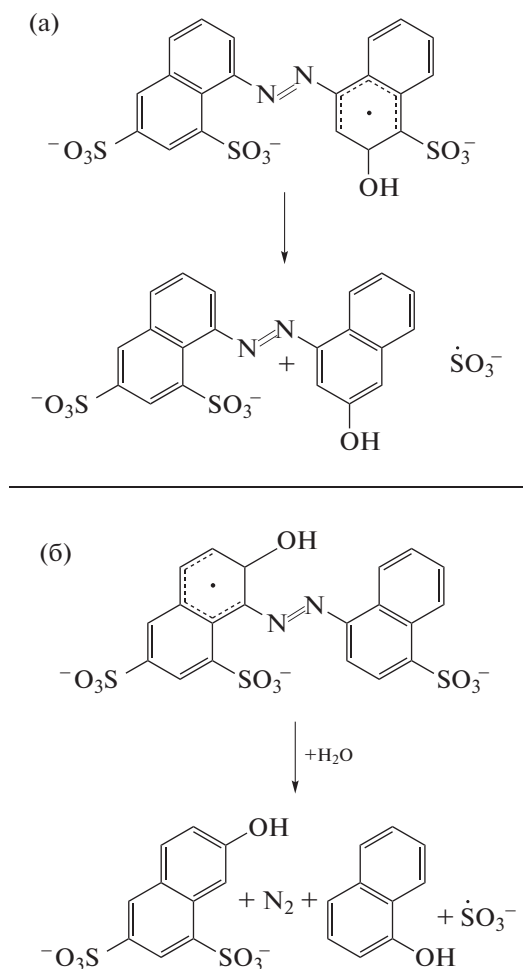


Рис. 1. Схемы деградации ОН-аддукта E124.

причем мутагенная активность уменьшается до уровня спонтанного мутагенеза. Важно отметить, что вышеописанное обезвреживание E124 состоит из одной, радиолитической, стадии и не требует специальной подготовки раствора, что привлекает с точки зрения использования электронно-лучевой обработки в крупнотоннажной очистке сточных вод [10].

ИСТОЧНИК ФИНАНСИРОВАНИЯ

Работа выполнена в рамках НИР 122011300061-3 Российской академии наук и НИР 94031363 Санкт-Петербургского государственного университета.

БЛАГОДАРНОСТИ

Авторы выражают благодарность Центру коллективного пользования физико-химическими методами исследований Института физической химии и электрохимии РАН за предоставленное оборудование. Благодарим доктора наук А.П. Галкина за продуктивное обсуждение задач и результатов работы.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Tkaczyk A., Mitrowska K., Posyniak A. // *Sci. Total Environ.* 2020. V. 717. P. 137222.
<https://doi.org/10.1016/j.scitotenv.2020.137222>
2. Rocha O.P., Cesila C.A., Christovam E.M., Barros S.B., Zanon M.V., de Oliveira D.P. // *Toxicology.* 2017. V. 376. P. 113.
<https://doi.org/10.1016/j.tox.2016.04.002>
3. Yamjala K., Subramania Nainar M., Varma S.K., Ambo-re N. // *Anal. Methods.* 2016. V. 8. P. 5017.
<https://doi.org/10.1039/C6AY00716C>
4. Ames B.N., McCann J., Yamasaki E. // *Mutat. Res. Mutagen. Relat. Subj.* 1975. V. 31. P. 347.
[https://doi.org/10.1016/0165-1161\(75\)90046-1](https://doi.org/10.1016/0165-1161(75)90046-1)
5. Mortelmans K., Zeiger E. // *Mutat. Res. Mol. Mech. Mutagen.* 2000. V. 455. P. 29.
[https://doi.org/10.1016/S0027-5107\(00\)00064-6](https://doi.org/10.1016/S0027-5107(00)00064-6)
6. Kholodkova E.M., Ponomarev A.V. // *High Energy Chem.* 2023. V. 57. P. 146.
<https://doi.org/10.1134/S0018143923020078>
7. Ponomarev A.V., Ershov B.G. // *Environ. Sci. Technol.* 2020. V. 54. P. 5331.
<https://doi.org/10.1021/acs.est.0c00545>
8. Traven V.F. // *Frontier Orbitals and Properties of Organic Molecules* (Ellis Horwood Series in Organic Chemistry), Mellor J. ed. Ellis Horwood Ltd, New York. 1992.
9. Hunger K., Mischke P., Rieper W., Raue R., Kunde K., Engel A. // *Azo Dyes.* In *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*; Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA: Weinheim, Germany. 2000
10. Kim Yuri, Ershov B.G., Ponomarev A.V. // *High Energy Chem.* 2020, V. 54(6). P. 462.
<https://doi.org/10.1134/S0018143920060089>

УДК 537.312.5:678.743.41:620.3

ВЛИЯНИЕ ИОНИЗИРУЮЩЕГО ИЗЛУЧЕНИЯ НА ЭЛЕКТРОПРОВОДНОСТЬ СОДЕРЖАЩЕГО ОДНОСТЕННЫЕ УГЛЕРОДНЫЕ НАНОТРУБКИ СОПОЛИМЕРА ТЕТРАФТОРЭТИЛЕНА С ЭТИЛЕНОМ

© 2023 г. В. П. Селькин^{a, *}, С. В. Копылов^{b, **}

^a Институт механики металлополимерных систем имени В.А. Белого Национальной академии наук Беларуси,
ул. Кирова, 32А, 246050, Гомель, Беларусь

^b Московский политехнический университет, ул. Большая Семёновская, 38, 107023, Москва, Россия

*E-mail: selkin_v@mail.ru

**E-mail: kopsy@mail.ru

Поступила в редакцию 05.05.2023 г.

После доработки 16.05.2023 г.

Принята к публикации 19.05.2023 г.

DOI: 10.31857/S0023119323050121, EDN: VZAUPY

Одностенные углеродные нанотрубки (ОУНТ) были открыты еще в 1993 г. [1]. ОУНТ обладают многими уникальными характеристиками [2], включая хорошую электропроводность. Однако из-за трудности синтеза углеродных нанотрубок с заданными электронными параметрами [3] их использование в электронике пока ограничено. В то же время совершенствование технологии производства нанотрубок, и ОУНТ в частности, позволяет все шире применять их при создании антистатических и электропроводящих материалов на полимерной основе. Нами получены путем введения ОУНТ Tuball производства компании OCSiAl опытные образцы электропроводящего полимерного композита (удельное объемное электрическое сопротивление менее 10^5 Ом м) на основе сополимера тетрафторэтилена с этиленом (ЭТФЭ), имеющего исходное значение удельного объемного электрического сопротивления более 10^{14} Ом м [4]. Поскольку известно, что радиационное сшивание ЭТФЭ повышает его механические характеристики в области высоких эксплуатационных температур [5] нами было осуществлена радиационная обработка полученного электропроводящего композита излучением ускоренных электронов. При этом обнаружено снижение в 5–6 раз удельного электрического сопротивления материала.

МЕТОДИКА ИССЛЕДОВАНИЯ

Объектом исследования являлся отечественный ЭТФЭ — фторопласт-40 марки П (порошок) по ТУ 301-05-17-89. Для введения в полимерную матрицу ОУНТ использовали концентрат, представляющий собой деагломерированные в поли-

этиленовом воске трубки Tuball (10% ОУНТ, 90% полиэтиленовый воск). Концентрат механически смешивали с порошком ЭТФЭ при соотношении 1 : 20 (содержание ОУНТ в смеси около 0.5 мас. %) с последующим прессованием при температуре 290–300°C и давлении 20 МПа для получения пленок толщиной 0.5 ± 0.05 мм. Количество исследованных образцов 10. Радиационную обработку осуществляли генерируемым ускорителем ЭЛВ-4 излучением электронов с энергией 1.0 МэВ, обеспечивающей их линейный пробег в ЭТФЭ больше, чем толщина испытываемых образцов. Мощность поглощенной дозы 104 Гр/с. Поглощенная доза 350 кГр, Поглощенную композицию дозу излучения определяли с помощью пленочных детекторов ДПЭ-50/2000 [6]. Удельное объемное электрическое сопротивление измеряли по ГОСТ 6433.2-71 с помощью мегаомметра Е6-32 при диаметре измерительного и высоковольтного электродов 25 и 40 мм и испытательном напряжении 100 В. Для исключения влияния на показания электретов, которые могли образоваться вследствие воздействия излучения ускоренных электронов, образцы после облучения выдерживали между заземленными металлическими пластинами в течение 7 суток, после чего методом подъемного электрода по ГОСТ 25209-82 контролировали отсутствие поверхностных зарядов.

РЕЗУЛЬТАТЫ ИССЛЕДОВАНИЙ

Обнаружено, что удельное объемное электрическое сопротивление электропроводящего композита на основе ЭТФЭ, содержащего 0.5% ОУНТ, после облучения снизилось с 6.8×10^4 Ом

м до 1.1×10^4 Ом м. При этом отмечено, что при хранении образцов при комнатной температуре в течение 2 мес сопротивление незначительно выросло до 1.3×10^4 Ом м. Однако это изменение находится в пределах погрешности измерения при доверительной вероятности 0.95, поэтому достоверно утверждать об обратимости обнаруженного эффекта нельзя. Снижение в 6 раз при воздействии потока ускоренных электронов удельного электрического сопротивления композита ЭТФЭ с ОУНТ можно объяснить на основании результатов работ [7, 8] при предположении образования в нем при введении ОУНТ трехмерной электропроводящей системы нанотрубок. В работе [7] сделан вывод, что проводимость сложной структуры, содержащей большое число ОУНТ, определяется имеющими более высокое сопротивление полупроводниковыми нанотрубками, и транспорт электронов в таких материалах ассоциируется с трехмерной прыжковой электропроводностью в полупроводниках. При этом в [8] показано, что прыжковая проводимость органических полупроводников экспоненциально убывает при ориентационном упорядочении системы. Отсюда можно сделать вывод, что обнаруженное снижение удельного электрического сопротивления композита может быть вызвано появлением при радиационном воздействии в структуре материала атомных дефектов в различных зарядовых состояниях, снижающих степень ориентационного упорядочения электропроводящей системы, образованной ОУНТ, и повышающих прыжковую проводимость.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Установлено, что обработка потоком ускоренных электронов оказывает существенное влияние на электропроводность ЭТФЭ содержащего ОУНТ, снижая в 5–6 раз удельное объемное электрическое сопротивление данного композита.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Bethune D.S., Kiang C.H., de Vries M.S. et al.* // Nature. 1993. V. 363. P. 605.
<https://doi.org/10.1038/363605a0>
2. *Dresselhaus M.S., Dresselhaus G., Jorio A.* // Annual Review of Materials Research. 2004. V. 34. P. 247.
<https://doi.org/10.1146/annurev.matsci.34.040203.114607>
3. *Елецкий А.В.* // Успехи физических наук. 2009. Т. 179. № 3. С. 225.
<https://doi.org/10.3367/UFNr.0179.200903a.0225>
4. Sina Ebnesajjad. Fluoroplastics, V. 2, Second Edition: Melt processible fluoropolymers. The definitive user's guide and data book. Amsterdam: Elsevier, 2015. 766 p.
5. *Селькин В.П., Копылов С.В.* // Химия высоких энергий. 2022. Т. 56. № 5. С. 414.
<https://doi.org/10.31857/S0023119322050151>
6. *Selkin V., Pleskachevsky Yu., Smirnov V., Gochaliev G., and Rubin B.* // Int. J. of Rad. Appl. and Instr. Part C. Radiation Physics and Chemistry. 1990. V. 35. № 4. P. 750.
[https://doi.org/10.1016/1359-0197\(90\)90309-6](https://doi.org/10.1016/1359-0197(90)90309-6)
7. *Лобач А.С., Буравов Л.И., Спицына Н.Г. и др.* // Химия высоких энергий. 2011. Т. 45. № 4. С. 360.
8. *Венедиктов В.А., Звягин И.П.* // Вестник Московского университета. Сер. 3. Физика. Астрономия. 2011. № 6. С. 89.